ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 MARS 1903,

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT GAUDRY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la solidification du fluor et sur la combinaison à —252°,5 du fluor solide et de l'hydrogène liquide.* Note de MM. **H. Moissan** et **J. Dewar.**

« Dans des recherches précédentes (1) nous avons démontré que le fluor se liquéfiait à — 187° et que, à cette basse température, il n'agissait plus sur le silicium cristallisé, sur le carbone amorphe, sur le bore et sur le mercure; qu'en un mot, ses affinités chimiques étaient diminuées, mais que, cependant, il se combinait encore avec incandescence au gaz hydrogène ou à l'essence de térébenthine solide.

» Nous avons poursuivi ces recherches après que l'un de nous a pu obtenir l'hydrogène sous forme d'un liquide stable bouillant à — 252°,5, soit à 20°,5 absolus (2). Depuis nos premières expériences nous savons aussi que le fluor complètement exempt d'acide fluorhydrique n'attaque pas le verre à la température ordinaire (3) : de telle sorte qu'il est possible aujourd'hui d'enfermer un volume plus ou moins grand de fluor dans un vase de verre à mince paroi et de le soumettre à la puissante action frigorifique fournie par l'ébullition de l'hydrogène liquide.

(1) H. Moissan et J. Dewar, *Comptes rendus,* t. CXXIV, 1897, p. 1202, et t. CXXV, p. 505.

(2) J. Dewar, *Liquid hydrogene* (*Proceedings of the Royal Institution,* Vol. XVI, Part I, 1889, p. 1).

(3) H. Moissan, *Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre* (*Comptes rendus,* t. CXXIX, 1899, p. 799).

» Nous avons placé un tube de verre scellé rempli de fluor dans de l'oxygène liquide en ébullition tranquille à la pression atmosphérique, et nous n'avons pas eu trace de condensation. Nous avons disposé ensuite le même appareil dans un vase à double paroi contenant de l'hydrogène liquide, de façon qu'il puisse être descendu graduellement dans la vapeur d'hydrogène. Dans ces conditions, nous obtenons un refroidissement progressif. On observe bientôt la condensation d'un liquide jaune qui reprend l'état gazeux dès que l'appareil est élevé de plusieurs centimètres au-dessus de la surface de l'hydrogène liquide. Après avoir refroidi à nouveau le tube contenant le fluor, et en le plongeant ensuite dans l'hydrogène liquide, on voit se reproduire le liquide jaune, et en quelques instants ce dernier prend l'état solide. En sortant le tube de l'hydrogène liquide, on obtient la fusion du corps solide, puis la vaporisation du liquide jaune qui s'est formé.

» En plongeant complètement le tube dans l'hydrogène liquéfié, et en le laissant un temps suffisant pour que la masse atteigne la température de 20°,5 absolus, nous avons reconnu que, par ce grand refroidissement, le fluor solide qui était primitivement jaune est devenu blanc. Nous nous trouvons ici en présence d'un phénomène identique à celui qui est fourni par le chlore, le brome ou le soufre. A une très basse température, un certain nombre de corps perdent leur couleur et deviennent blancs.

» En plaçant un tube rempli de fluor dans l'azote liquide, il y a une certaine quantité de fluor qui est liquéfiée sans formation de corps solide. En diminuant la pression, à la surface de l'azote liquide, c'est-à-dire en abaissant son point d'ébullition, nous n'avons pas obtenu la solidification du fluor. En poursuivant ces expériences, nous avons pu établir qu'à —210° le fluor était encore liquide.

» Nous avons comparé alors les points de fusion de l'oxygène et du fluor de la façon suivante : l'extrémité du tube scellé plein de fluor a été disposée dans un petit cylindre de verre rempli d'oxygène liquide et tout le système a été descendu lentement dans un vase à double paroi contenant de l'hydrogène liquide. Par refroidissement nous avons obtenu la solidification de l'oxygène dans l'espace annulaire et du fluor dans le tube scellé. Nous avons élevé ensuite avec lenteur ce petit appareil au-dessus du niveau de l'hydrogène liquide. Dans ces conditions, il se réchauffait peu à peu et nous avons vu avec netteté que l'oxygène solide changeait lentement d'état et atteignait son point de fusion tandis que le fluor était encore solide. Dès que le point de fusion de l'oxygène était dépassé, le fluor solide commençait à fondre. Le point de fusion du fluor est donc inférieur au point de fusion de l'oxygène qui est égal à 38° absolus.

» En répétant plusieurs fois cette expérience nous sommes arrivés à établir que la température de fusion du fluor solide était très voisine de 40° absolus, par conséquent —223° du thermomètre centigrade.

» Le rapport de la température de fusion à celle de l'ébullition est un peu plus faible que les rapports fournis par le chlore et le brome.

» Mais il est un autre point sur lequel nous tenons à appeler l'attention de l'Académie : c'est celui qui touche à l'affinité des corps les uns pour les autres à très basse température.

» Les physiciens estiment qu'au zéro absolu la matière est inerte et que l'affinité n'existe plus. Il était intéressant de rechercher si du fluor solide maintenu à 20°,5 du zéro absolu, soit à —252°,5 du thermomètre centigrade, réagirait à cette basse température sur l'hydrogène liquide. On sait que, de tous les corps simples, le fluor est celui qui possède les affinités les plus puissantes, et il était curieux de voir si, à cette basse température où l'hydrogène ne peut plus exister qu'à l'état liquide, le fluor continuerait à s'y combiner, sans l'intervention d'aucune énergie étrangère, comme il le fait à la température ordinaire.

» Pour réaliser cette expérience, nous avons pris un tube de verre mince contenant environ 40^{cm^3} de fluor gazeux complètement exempt de traces d'acide fluorhydrique. Le fluor a été complètement solidifié dans l'une des pointes du tube, et ce tube a été ensuite immergé dans une centaine de centimètres cubes d'hydrogène liquide. Lorsque sa température a été en équilibre avec cet hydrogène, sans le sortir de l'appareil, on a cassé avec une pince d'acier la pointe qui contenait le fluor de façon à établir le contact entre le fluor solide et l'hydrogène liquide. Une violente explosion s'est produite aussitôt avec mise en liberté d'une quantité de chaleur telle que la matière a été portée à l'incandescence et que l'hydrogène a pris feu. L'explosion a été assez forte pour réduire en poussière le tube de verre et le vase à double paroi qui contenait l'hydrogène liquide.

» Cette curieuse expérience nous démontre que, pour des réactions aussi énergiques que celles du fluor sur l'hydrogène, l'affinité se maintient à des températures très basses et que, à 20° du zéro absolu, certaines combinaisons peuvent encore se produire.

» La solidification du fluor vient s'ajouter aux expériences déjà poursuivies dans cette voie, et il ne reste plus aujourd'hui que l'hélium comme exemple d'un gaz qui n'ait pas encore été amené à l'état solide. »

PATHOLOGIE. — *Le cœur à l'état pathologique*. Note de MM. **Ch. Bouchard** et **Balthazard**.

« Dans cette Note nous exposerons les résultats de nos recherches sur les dimensions du cœur dans divers états pathologiques, autres que la tuberculose.

» Nous avons montré ([1]) que l'aire cardiaque obtenue en projection orthogonale sur un plan frontal, S, ne suffit pas à caractériser les dimensions de l'organe. Il est nécessaire de rapporter cette surface à une quantité qui caractérise l'individu examiné; la grandeur du rapport $\frac{S}{A_N}$, de S à l'albumine fixe normale des tissus, fournit les renseignements les plus comparables entre eux.

» On trouvera plus loin le Tableau des valeurs obtenues chez 74 malades.

» Dans les cardiopathies, on ne saurait envisager de moyennes, chaque cas doit être examiné isolément. $\frac{S}{A_N}$ a des valeurs plus élevées que la normale, qui est 9,45, dans toutes les affections organiques du cœur ou de l'aorte : lésions orificielles de la mitrale ou des sigmoïdes aortiques, myocardite chronique, ectasie aortique.

» L'artério-sclérose nous donne $22^{cm},2$ pour la pression artérielle moyenne et l'hypertrophie cardiaque est légère. $\frac{S}{A_N} = 9,88$ au lieu de 9,45.

» Dans les néphrites que nous avons étudiées la valeur de $\frac{S}{A_N}$ est souvent très élevée, aussi bien dans les formes interstitielles que parenchymateuses.

» La syphilis à la période secondaire a donné chez la femme un cœur normal, $\frac{S}{A_N} = 9,54$, une pression artérielle abaissée, $P_{AM} = 14^{cm}$.

» La syphilis à la période tertiaire, chez l'homme, comporte également un cœur normal, $\frac{S}{A_N} = 9,38$, mais la pression artérielle est nettement accrue, $P_{AM} = 22^{cm},6$.

» Les affections des organes génitaux chez la femme n'influencent ni la grandeur du cœur, ni la pression artérielle d'une façon sensible.

» Le rhumatisme articulaire aigu, en dehors des complications cardiaques, le rhumatisme blennorragique fournissent également des valeurs normales pour $\frac{S}{A_N}$ et P_{AM}.

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 931, séance du 1er décembre 1902, et t. CXXXVI, p. 268, séance du 2 février 1903.

» Nous avons encore rassemblé quelques malades, convalescents de maladies aiguës; les moyennes ont été un peu plus fortes qu'à l'état normal, $\frac{S}{A_N} = 9,72$, $P_{AM} = 17,6$.

» Enfin nous avons rassemblé quelques examens dans des affections diverses, en nombre trop restreint pour permettre des conclusions.

» En résumé, dans certains états pathologiques, le cœur peut avoir des dimensions normales; dans tous les autres, que nous avons étudiés, tuberculose exceptée, soit du fait de l'hypertrophie, soit du fait de la dilatation, ces dimensions sont supérieures à la normale, jamais inférieures.

Cardiopathies : 13.

Sexe.	S.	$\frac{S}{H}$.	$\frac{S}{T}$.	$\frac{S}{P}$.	$\frac{S}{A_N}$.	P_{AM}.	
H.	137	8,10	0,269	1,83	11,0	16	Insuff. mitrale bien tolérée.
F.	86	5,68	0,218	1,76	11,50	21,5	Id.
F.	115,5	7,17	0,316	2,52	12,38	14	Insuff. mitrale. Subasystolie.
H.	127	11,43	0,256	3,64	18,60	14	Id. Asystolie.
F.	131	8,68	0,356	2,92	21,30	14	Maladie mitrale. Asystolie.
H.	129	8,16	0,300	2,13	14,07	18	Insuffisance aortique.
H.	144	8,88	0,260	2,44	13,76	23,5	Ectasie aortique.
H.	169	9,85	0,267	2,92	18,20	24	Id. et insuff. mitrale.
H.	96,5	6,12	0,227	1,66	9,86	22	Myocardite chronique scléreuse.
F.	106	6,72	0,241	2,33	12,65	19	Myocardite chronique. Dyspsie.
H.	108,5	7,48	0,257	2,08	14,70	14	Id. gibbeux.
H.	191	11,12	0,328	3,83	19,50	14	Id. Asystolie.
H.	102	6,16	0,206	1,72	10,98	22	Éréthisme cardiaque. 2e bruit aortique vibrant.
	92	5,54	0,186	1,55	9,90	18	Retour à la normale.

Artério-sclérose : 6.

Sexe.	S.	$\frac{S}{H}$.	$\frac{S}{T}$.	$\frac{S}{P}$.	$\frac{S}{A_N}$.	P_{AM}.
F.	97	6,0	0,242	1,92	10,15	19
H.	101	6,20	0,193	1,77	10,02	25
H.	104	6,47	0,199	1,91	11,02	25
H.	107	6,26	0,188	1,37	9,32	20
H.	109,5	6,60	0,265	1,63	10,08	23
H.	118	6,60	0,171	1,56	8,72	21
	636,5	38,13	1,258	9,96	59,31	133
	$106^{cm^2},1$	6,35	0,209	1,66	9,88	22,2

Taille moyenne........ $1^m,73$.

Néphrites : 5.

Sexe.	S.	$\frac{S}{H}$.	$\frac{S}{T}$.	$\frac{S}{P}$.	$\frac{S}{A_N}$.	P_{AM}.	
F.	72,5	5,18	0,218	1,91	11,70	16	Néphrite interstitielle.
F.	83,5	5,18	0,205	1,66	9,68	19	Id.
H.	123	7,42	0,210	1,76	12,28	20,5	Id.
H.	183	10,64	0,410	3,16	17,18	18	Id.
H.	133	8,03	0,266	2,72	13,14	14,5	Néphrite parenchym. tubercul.

Femmes syphilitiques secondaires : 5.

S.	$\frac{S}{H}$.	$\frac{S}{T}$.	$\frac{S}{P}$.	$\frac{S}{A_N}$.	P_{AM}.
72,4	4,79	0,226	1,21	8,55	13
67,5	4,14	0,212	1,30	9,25	13,5
78	5,0	0,202	1,45	10,90	15
87	5,40	0,199	1,58	10,22	14
54,5	3,17	0,182	1,79	8,78	15
359,4	22,50	1,021	7,33	47,70	70,5
$71^{cm^2},9$	4,50	0,204	1,46	9,54	14,1

Taille moyenne........ $1^m,60$.

Hommes syphilitiques tertiaires : 7.

S.	$\frac{S}{H}$.	$\frac{S}{T}$.	$\frac{S}{P}$.	$\frac{S}{A_N}$.	P_{AM}.	
99	6,18	0,192	1,62	10,15	21	Gommes.
111	6,71	0,250	1,77	12,62	30	Hémiplégie.
98	6,12	0,203	1,44	9,60	18	Tabès.
92	5,44	0,219	1,23	8,22	21	Hémiplégie.
91	5,76	0,221	1,65	9,96	25	Tabès.
107	6,01	0,165	1,41	7,85	20,5	Épilepsie jacksonienne.
71	4,32	0,138	1,15	7,24	23	Tabès.
669	40,54	1,388	10,27	65,64	158,5	
$95^{cm^2},6$	5,79	0,198	1,47	9,38	22,6	

Taille moyenne........ $1^m,65$.

Métrite-salpingite : 8.

S.	$\frac{S}{H}$.	$\frac{S}{T}$.	$\frac{S}{P}$.	$\frac{S}{A_N}$.	P_{AM}.	
51	3,65	0,161	1,34	8,20	16	Métrite-scoliose.
70	4,43	0,248	1,43	9,49	14	Métrite.
75	5,06	0,236	1,60	10,80	13	Id.
79,5	4,73	0,196	1,68	8,72	16	Id.
56	3,60	0,169	1,24	7,95	14,5	Salpingite.
69	4,48	0,190	1,44	9,10	16	Id.
72,5	4,87	0,200	1,34	11,24	20	Id.
87	5,65	0,243	1,72	10,50	13	Id.
560	36,47	1,643	11,79	76,00	122,5	
70^{cm^2}	4,56	0,205	1,47	9,50	15,8	

Taille moyenne........ 1^m,52.

Rhumatisme articulaire aigu sans complications cardiaques : 5.

Sexe.	S.	$\frac{S}{H}$.	$\frac{S}{T}$.	$\frac{S}{P}$.	$\frac{S}{A_N}$.	P_{AM}.
F.	75	4,72	0,205	1,60	11,04	15,5
H.	75	4,13	0,140	1,47	9,07	17
H.	85	5,18	0,176	1,54	8,98	16
H.	87	5,42	0,215	1,45	7,68	17
F.	95	6,05	0,264	1,80	9,98	16
	417	25,50	0,999	7,86	46,75	81,5
	83^{cm^2},4	5,10	0,200	1,57	9,35	16,3

Taille moyenne........ 1^m,64.

Rhumatisme blennorragique : 4.

Sexe.	S.	$\frac{S}{H}$.	$\frac{S}{T}$.	$\frac{S}{P}$.	$\frac{S}{A_N}$.	P_{AM}.	
F.	70,5	4,41	0,188	1,47	7,80	15	Arthrite du genou.
F.	83,5	5,25	0,240	1,35	10,02	15	Id.
H.	93	5,41	0,195	1,50	8,46	17	Arthrite du poignet.
H.	116,5	7,07	0,240	2,02	11,75	15	Spondylose rhyzomélique.
	363,6	22,14	0,863	6,34	38,03	62	
	90^{cm^2},9	5,53	0,215	1,57	9,50	15,5	

Taille moyenne....... 1^m,64.

Convalescence de maladies aiguës : 9.

Sexe.	S.	$\frac{S}{H}$.	$\frac{S}{T}$.	$\frac{S}{P}$.	$\frac{S}{A_N}$.	P_{AM}.	
F.	66	4,48	0,252	1,52	9,72	18	Bronchite aiguë.
F.	69	4,31	0,183	1,21	8,30	14	Angine phlegmoneuse.
F.	85,5	5,37	0,236	1,49	9,20	18,5	Id.
F.	71	4,36	0,188	1,61	7,83	20,5	Pneumonie.
F.	72	4,80	0,215	1,53	8,96	18	Embarras gastrique fébrile.
F.	74,5	4,34	0,198	1,51	8,65	18	Angiocholite.
F.	80	5,40	0,272	1,50	9,82	19,5	Érythème noueux.
H.	92	6,01	0,189	2,35	13,23	15	Grippe.
F.	96	6,27	0,214	1,68	11,80	17	Bronchite aiguë.
	707,5	45,34	1,947	14,40	87,51	158,5	
	78^{cm^2},6	5,04	0,216	1,60	9,72	17,6	

Taille moyenne........ 1^m,56.

Affections diverses : 12.

Sexe.	S.	$\frac{S}{H}$.	$\frac{S}{T}$.	$\frac{S}{P}$.	$\frac{S}{A_N}$.	P_{AM}.	
F.	68,5	4,45	0,202	1,43	9,63	17	Dilatation de l'estomac.
H.	90	5,70	0,211	1,80	10,45	18	Cancer de l'estomac.
H.	88	5,37	0,206	1,73	9,88	21	Ulcère.
H.	78,5	4,43	0,167	1,67	7,05	11	Gastro-sucorrhée.
F.	81	5,06	0,181	1,01	7,89	19	Phlébite variqueuse.
H.	84	5,12	0,173	1,22	7,88	16	Sciatique.
H.	87	5,23	0,155	1,20	7,12	16	Id.
H.	75	5,20	0,228	1,53	9,98	13	Paralysie scapulo-humérale.
F.	93,8	5,55	0,218	1,80	9,52	15,5	Entéroptose.
H.	97	6,18	0,230	1,48	10,78	16	Emphysème pulmonaire.
H.	103	6,10	0,258	1,81	11,20	13,5	Pleurésie rhumatismale.
H.	118	6,92	0,204	1,31	10,28	21	Tumeur du médiastin.

PATHOLOGIE ANIMALE. — *Sur la Piroplasmose bovine bacilliforme.* Note de M. A. LAVERAN.

« M. Theiler, vétérinaire à Prétoria, a appelé, l'an dernier, mon attention sur des formes atypiques de *Piroplasma bigeminum* observées par lui chez des Bovidés de Rhodesia et il m'a envoyé, à plusieurs reprises, des

préparations du sang des animaux malades, ce qui m'a permis d'étudier cette variété intéressante de la Piroplasmose bovine.

» Dans une lettre datée de Prétoria le 3 août 1902, M. Theiler m'écrit, au sujet de ces *Piroplasma* atypiques :

» Il y a des formes minces qui ressemblent à des bactéries; on les trouve surtout dans le sang des Bovidés atteints par la nouvelle maladie de Rhodesia qui fait périr le bétail en masse. La maladie produite par ces parasites est très virulente et ressemble à la *Redwater* (Fièvre du Texas ou Piroplasmose bovine) mais l'hémoglobinurie fait souvent défaut et les lésions pulmonaires sont communes.

» Dans une autre lettre, datée de Prétoria le 28 décembre 1902, M. Theiler écrit, au sujet des mêmes parasites :

» Chose curieuse, ces formes anormales n'ont pas été observées, dans l'Afrique du Sud, avant la guerre. La maladie qu'elles produisent est plus virulente que le Redwater qu'on observe d'ordinaire dans notre pays. De plus, la coloration de l'urine (hémoglobinurie) fait ordinairement défaut et pourtant c'est un signe presque constant dans la Redwater ordinaire. La maladie a été importée dernièrement avec du bétail venant de la côte orientale d'Afrique; elle existe depuis quelques mois dans Elandsvivervalley où le bétail indigène, ayant l'immunité contre la Redwater ordinaire, est attaqué et tué par cette forme de la Fièvre du Texas.

» M. le Dr Loir a bien voulu me remettre dernièrement plusieurs préparations de sang recueillies par lui en Rhodesia sur des Bovidés atteints par l'épizootie qui sévit dans cette région, et j'ai retrouvé, dans ces préparations, les mêmes formes atypiques de *Piroplasma bigeminum* que dans les préparations de M. Theiler.

» La forme type de *P. bigeminum*, classique depuis le travail de Smith et Kilborne, est caractérisée par des éléments piriformes, de $2^{\mu},5$ à $3^{\mu},5$ de long, presque toujours associés par deux dans une hématie et par des éléments sphériques de 1^{μ} à $1^{\mu},5$ de diamètre, également endoglobulaires, isolés ou associés par deux; quand on colore le sang par le procédé que je préconise pour l'étude des hématozoaires, on constate facilement que chacun de ces éléments contient un karyosome et que la multiplication se fait par bipartition des éléments sphériques (1).

» Dans les préparations que je dois à MM. Theiler et Loir, les parasites se présentent sous les aspects suivants :

» 1° Éléments allongés, bacilliformes, droits ou recourbés, au nombre de 1 à 4 dans une hématie (*fig.* 1 à 6), de $1^{\mu},5$ à 3^{μ} de long; l'une des extrémités est un peu renflée, l'aspect est, par suite, celui d'un bacille avec une spore à l'une des extrémités. Sur les préparations colorées il est facile de s'assurer que la partie renflée contient une gra-

(1) A. Laveran et Nicolle, *Soc. de Biologie*, 29 juillet 1899.

nulation de chromatine. On observe quelquefois une granulation de chromatine à chaque extrémité du pseudo-bacille, ce qui dénote une forme en voie de division (*fig.* 7).

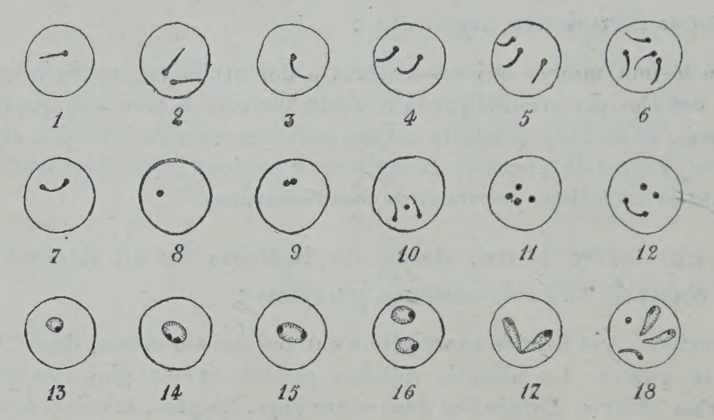


Fig. 1 à 12, formes atypiques de *Piroplasma bigeminum* dans des hématies. — Fig. 13 à 17, formes typiques. — Fig. 18, une hématie qui contient à la fois des formes typiques et des formes atypiques. Grossissement : 1800 diamètres environ.

» 2° Petits éléments sphériques simples (*fig.* 8) ou géminés (*fig.* 9), ressemblant à des micrococques ou à des diplocoques, souvent au nombre de 2 ou 4 dans une hématie (*fig.* 11). Des éléments bacilliformes, dont le karyosome seul s'est bien coloré, peuvent simuler ces formes en micrococques mais cette interprétation n'est pas toujours admissible.

» Dans une même hématie on rencontre souvent des pseudo-micrococques et des pseudo-bacilles (*fig.* 10 et 12).

» Les éléments bacilliformes sont d'ordinaire beaucoup plus nombreux que les éléments en micrococques; dans certaines préparations, la moitié au moins des hématies étaient parasitées, par l'une ou l'autre de ces formes.

» 3° Formes typiques de *P. bigeminum* (*fig.* 13 à 17); les figures 14 à 16 représentent le parasite pendant la division.

» Tantôt ces formes sont assez communes dans les préparations, ce qui rend le diagnostic facile, tantôt elles sont très rares; un examen prolongé, fait dans de bonnes conditions, c'est-à-dire sur une préparation bien colorée, est alors nécessaire pour les découvrir.

» Dans tous les cas j'ai réussi à trouver quelques formes typiques de *P. bigeminum* au milieu des formes atypiques. Il arrive que, dans une même hématie, on trouve des éléments parasitaires typiques et atypiques (*fig.* 18).

» Il est rare de trouver plus de quatre éléments parasitaires (typiques ou non) dans une hématie.

» Les parasites sont presque toujours endoglobulaires; la présence de parasites libres est exceptionnelle.

» Les formes atypiques de *Piroplasma bigeminum* ont été signalées déjà

par quelques observateurs et il est à noter que, dans tous les cas, il s'agissait d'épizooties africaines.

» Koch, pendant son séjour à Daressalam (côte est de l'Afrique), a observé, dans les cas graves, rapidement mortels de Piroplasmose bovine, des parasites pouvant être confondus avec des bacilles; une figure des *Reiseberichte* représente bien ces petites formes (1). Gray, W. Robertson (2) et Deixonne (3) ont rencontré souvent les formes atypiques de *P. bigeminum* chez les Bovidés atteints par la grave épizootie de la Rhodesia. Les recherches de M. Deixonne ont été faites à Buluwayo.

» Tous ces observateurs s'accordent à constater que les parasites bacilliformes se rencontrent dans les cas particulièrement aigus et graves de Piroplasmose.

» Au sujet de l'urine, M. Deixonne écrit :

» Toujours l'urine émise était albumineuse, moussant facilement, souvent de couleur rouge foncé, quelquefois ressemblant à du porter.

» A l'autopsie, la vessie contenait le plus souvent de l'urine hémorragique et il y avait des infarctus dans les reins.

» Un certain nombre d'animaux présentaient des symptômes anormaux : dyspnée douloureuse, écoulement par les naseaux de mucus sanguinolent.

» Je rappellerai enfin que, d'après M. Theiler, la maladie, inconnue autrefois en Rhodesia, aurait été importée par des animaux venant de la côte est.

» A côté des observations faites en Afrique, il est intéressant de placer celles qui ont été faites dans d'autres parties du monde, et de constater que les formes atypiques de *P. bigeminum* sont à peine mentionnées par les auteurs qui ont le mieux étudié ce parasite en Amérique (4) ou en Europe.

» Smith et Kilborne qui, les premiers, ont décrit les hématozoaires de

---

(1) R. Koch, *Reiseberichte über Rinderpest*, etc. Berlin, 1898, p. 74.

(2) Ch. Gray et W. Robertson, *Report upon Texasfever in Rhodesia*, Cape Town, 1902, et W. Robertson, même sujet, *Agricultural Journal*, 1902.

(3) Deixonne, *Rapport fait au retour d'une mission dans le Sud africain*, Port-Louis, 1903.

(4) Fajardo a décrit, à Rio de Janeiro, une Piroplasmose bovine caractérisée par de petits parasites en microcoques (*A Piroplasmose bovine no Rio de Janeiro*, São Paulo, 1901); mais il n'est pas démontré qu'il s'agit, dans ce cas, des mêmes formes parasitaires qu'en Rhodesia.

la fièvre du Texas, disent bien que, en dehors des parasites piriformes, on trouve de très petits parasites visibles seulement après coloration; d'après ces auteurs, ces formes sont particulières aux fièvres légères d'automne [1], assertion qui suffirait à montrer que ces petits éléments n'ont rien à voir avec les parasites bacilliformes qui ne s'observent, en Afrique, que dans les cas les plus graves de Piroplasmose.

» J. Lignières ne paraît pas avoir observé, dans la République Argentine, les parasites bacilliformes de la Piroplasmose bovine qu'il a très bien décrite sous le nom de *Tristeza* [2], Il cite, sans commentaires, le passage de Koch relatif aux petites formes en bâtonnets.

» MM. Nocard et Leclainche ne mentionnent également, au sujet des formes bacillaires, que les observations de Koch à Daressalam [3].

» Il serait facile de multiplier les exemples montrant que les observateurs qui ont étudié la Piroplasmose bovine ailleurs qu'en Afrique n'ont pas rencontré les éléments bacilliformes ou que, du moins, ces éléments ne se sont jamais présentés en assez grand nombre dans les préparations, à côté des formes typiques, pour attirer leur attention.

» Ainsi les *Piroplasma* bacilliformes n'ont été observés que dans certaines régions de l'Afrique et les épizooties dans lesquelles l'existence de ces parasites a été signalée diffèrent des épizooties ordinaires de Piroplasmose bovine : les formes sont très graves, le plus souvent mortelles; l'hémoglobinurie fait défaut dans un certain nombre de cas (Theiler); les complications pulmonaires sont communes; enfin, des animaux ayant l'immunité pour la Piroplasmose ordinaire, sont atteints par la maladie.

» On est conduit naturellement à se demander si les parasites bacilliformes ne constituent pas une espèce de *Piroplasma* distincte de *P. bigeminum;* dans les préparations de sang les plus riches en parasites bacilliformes, on réussit toujours à trouver des *P. bigeminum* typiques, ce qui paraît devoir faire exclure cette hypothèse.

» La grande virulence des *Piroplasma* bacilliformes explique les anomalies dans l'évolution de la maladie, elle explique aussi que des animaux

---

(1) SMITH et KILBORNE, *Investigations into the nature of Texas fever* (*Depart. of Agriculture : Bulletin* n° 1, Washington, 1893).

(2) J. LIGNIÈRES, *La Tristeza ou Malaria bovine dans la République Argentine*, Buenos-Aires, 1900.

(3) NOCARD et LECLAINCHE, *Les maladies microbiennes des animaux*, 3e édit., t. II, p. 538.

ayant résisté à des épizooties légères de Piroplasmose soient atteints par ces formes graves.

» Les parasites bacilliformes décrits ci-dessus paraissent devoir être considérés comme une variété de *P. bigeminum;* on peut comparer ces petites formes de *Piroplasma* aux petites formes de *Hæmamœba malariæ* que certains observateurs ont décrites comme une espèce particulière aux pays tropicaux et qui ne constituent qu'une variété susceptible de se transformer.

» La connaissance des *Piroplasma* bacilliformes présente, au point de vue pratique, un grand intérêt; un observateur qui ne serait pas prévenu pourrait très bien méconnaître la véritable nature de la maladie; d'autre part, l'existence de ces *Piroplasma* atypiques fournit une donnée précieuse pour le pronostic. »

PHYSIQUE. — *Effets de la température sur les phénomènes électrocapillaires.* Note de M. Gouy.

« Dans mes expériences antérieures, la température de 18° avait toujours été réalisée pour la pointe de l'électromètre capillaire. Je viens de faire quelques mesures à des températures différentes, de 12° à 52°. La colonne mercurielle de l'électromètre était à la température ambiante, et ramenée par une petite correction à la température de 18°.

» D'une manière générale, les variations de température ne changent pas notablement les courbes électrocapillaires, mais leur impriment pourtant des modifications appréciables. Je me suis surtout attaché à la mesure du maximum.

» Le Tableau qui suit donne le maximum H_1 mesuré à 12°, le maximum H_2 mesuré à 52°, la différence $H_2 - H_1$, et l'accroissement δH calculé d'après cela pour une élévation de température de 1°. Le maximum à 18° avec l'eau pure est pris égal à 1000^{mm} (1).

	H_1.	H_2.	$H_2 - H_1$.	δH.
Eau pure	1002,1	986,7	−15,4	−0,39
Sulfate de sodium $\left(\frac{M}{200}\right)$	1002,3	986,6	−15,7	−0,39

(1) M désigne une molécule-gramme par litre de la solution aqueuse.

	H_1.	H_2.	$H_2 - H_1$.	δH.
Sulfate de sodium $\left(\frac{M}{2}\right)$	1003,8	987,9	−15,9	−0,40
Acide sulfurique $\left(\frac{M}{2}\right)$	1000,8	985,4	−15,4	−0,39
Carbonate de potassium (4,3 M)	1025,7	1010,8	−14,9	−0,37
Phosphate diammonique $\left(\frac{M}{3}\right)$	1002,7	987,2	−15,5	−0,39
Phosphate dipotassique (5,8 M)	1039,0	1024,9	−14,1	−0,35
Azotate de potassium (1 M)	991,1	979,3	−11,8	−0,30
Azotite de sodium (1 M)	995,6	983,3	−12,3	−0,31
Acétate de sodium (1 M)	998,2	983,4	−14,8	−0,37
Acide chlorhydrique (1 M)	992,7	979,7	−13,0	−0,33
Bromure de potassium (1 M)	979,0	967,3	−11,7	−0,29
Iodure de potassium $\left(\frac{M}{100}\right)$	992,2	979,7	−12,5	−0,31
Id. (1 M)	939,8	932,7	− 7,1	−0,18
Sulfocyanate de sodium (10 M)	913,2	905,8	− 7,4	−0,19
Platinocyanure de potassium $\left(\frac{M}{200}\right)$	987,0	979,1	− 7,9	−0,20
Saccharose $\left(\frac{M}{10}\right)$ avec Na^2SO^4 $\left(\frac{M}{200}\right)$	972,1	964,5	− 7,6	−0,19
Résorcine $\left(\frac{M}{10}\right)$ id.	934,1	937,2	+ 3,1	+0,08
Caféine $\left(\frac{M}{100}\right)$ id.	923,8	928,0	+ 4,2	+0,11
Amygdaline $\left(\frac{M}{100}\right)$ id.	931,9	933,1	+ 1,2	+0,03

» On voit que, pour l'eau et les corps peu actifs, le maximum diminue quand la température s'élève, et d'une quantité sensiblement la même. Les sels qui relèvent beaucoup le maximum donnent une diminution un peu moindre, mais la différence est peu sensible.

» Les corps actifs donnent des diminutions bien moindres, qui même, pour les composés organiques très actifs, se changent en augmentations. Ainsi *la dépression du maximum, comparé à celui de l'eau pure à la même température, décroît quand la température s'élève,* et d'autant plus en général que le corps est plus actif.

» Les hauteurs inscrites plus haut sont à très peu près proportionnelles à la tension superficielle de la surface mercurielle, car la dilatation de la pointe capillaire est négligeable. Pour en tenir compte, il faudrait ajouter 0,3 aux valeurs de H_2. »

M. H. Poincaré fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé : « Figures d'équilibre d'une masse fluide ».

Cet Ouvrage contient les Leçons qu'il a professées à la Sorbonne en 1900 et qui ont été recueillies et rédigées par M. *L. Dreyfus*, ancien élève de l'École Normale supérieure. Elles avaient pour objet l'étude de la théorie de Clairaut sur la figure de la Terre, de l'anneau de Saturne et des figures d'équilibre ellipsoïdales, pyriformes et annulaires, que peut affecter une masse fluide en rotation sous l'influence de la gravitation newtonienne.

M. de Lapparent, en présentant à l'Académie la cinquième édition de son « Abrégé de Géologie », signale le changement profond dont témoigne cette nouvelle forme du livre, en ce qui concerne le mode d'exposition des périodes géologiques.

A l'ancienne méthode, basée sur l'énumération et la comparaison d'un certain nombre de coupes, l'auteur s'est efforcé de substituer un essai de récit continu, où les divers événements dont se compose l'histoire de l'écorce terrestre, c'est-à-dire les changements du régime des continents et des mers, sont présentés de manière à faire partout ressortir, suivant l'ordre le plus logique, les liens qui les unissent dans l'espace et dans le temps.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Une brochure de M. *C. Turc*, lieutenant de vaisseau, intitulée : « Essai sur un type nouveau de navires sans tangage et sans roulis ». (Présentée par M. Guyou.)

2° Les deux premières livraisons du « Bulletin de l'Institut Pasteur ». (Présentées par M. Duclaux.) Ce Recueil, qui paraît deux fois par mois, est destiné à donner des analyses de tout ce qui intéresse le public qui s'occupe de Bactériologie.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur l'état actuel de la Soufrière de la Guadeloupe.* Note de M. **A. Lacroix**, présentée par M. Michel Lévy.

« Des bruits inquiétants sur la Soufrière s'étant répandus récemment à la Guadeloupe, je viens, sur les instructions de M. le Ministre des Colonies, de procéder à une exploration de cette montagne, complétant ainsi les observations que j'ai faites en juillet dernier avec MM. Rollet de l'Isle et Giraud.

» Il existe à la Guadeloupe deux centres d'activité volcanique, très voisins l'un de l'autre; l'un, très anciennement connu, consiste dans le sommet et les pentes voisines du sommet de la Soufrière; l'autre, reconnu pour la première fois en 1890 par M. Le Boucher, se trouve sur le flanc nord de la montagne de l'Échelle.

» *Soufrière.* — Des fumerolles sont en activité depuis un temps immémorial; mais, en outre, à diverses reprises (1645, 1696, 1797, 1798, 1836-1837), de petites éruptions de cendres ont été constatées. Ces cendres sont restées localisées au voisinage du cratère ou ont été poussées par le vent vers l'ouest et de l'ouest-nord-ouest, direction également suivie actuellement par celles de la montagne Pelée. La nouvelle d'une chute de cendres aurait donc eu une certaine importance, si elle avait été justifiée.

» J'ai constaté que les fumerolles actives aujourd'hui sont toutes concentrées le long ou au voisinage de la grande fissure béante, interrompue, qui, du nord au sud, traverse le sommet de la soufrière. Elles sont localisées au nord (cratère et fumerolles du nord), à l'est (fumerolles Napoléon), et enfin sur le flanc sud-est de la montagne. La grande fente et celle du nord-ouest ne fournissent aucune vapeur et sont garnies de végétation; quant au cratère du sud, dont l'orifice est constitué par des roches entièrement décomposées et dépourvues de végétation, c'est à peine s'il donne quelques vapeurs diffuses.

» La température des fumerolles actives varie de 95° C. à 96° C.; elle n'a donc pas changé depuis que Ch. Sainte-Claire Deville les a étudiées en 1843. La vapeur mélangée d'hydrogène sulfuré sort en sifflant d'orifices étroits, garnis de cristaux ou d'enduits de soufre, mais il ne s'en élève pas d'épaisses colonnes de vapeur d'eau. L'activité est surtout grande au cratère du nord, fente large et profonde au fond de laquelle on aperçoit des flaques de soufre.

» Le 12 février, comme le 8 juillet dernier, j'ai trouvé l'une des fumerolles du nord (placée au fond d'une cuvette) inondée par l'eau de pluie; celle-ci bouillonnait avec violence en déposant du soufre pulvérulent blanc laiteux. Le 18 février, ce petit bassin d'eau chaude était asséché et la fumerolle redevenue aérienne; un sédiment curieux occupait le fond de la cuvette; il est formé par de très nombreuses couches minces alternativement constituées par du soufre pulvérulent et par de la boue, riche en débris volcaniques. Ces couches de nature différente correspondent respectivement aux périodes d'inondation et d'assèchement de la fumerolle.

» C'est sous le vent de la fumerolle du cratère du nord qu'on avait cru voir, à la surface de la végétation, une couche de cendre récente. Sur un espace allongé vers l'est et d'une cinquantaine de mètres environ de longueur, les feuilles de tous les végétaux sont recouvertes d'un enduit très fin d'un blanc grisâtre, très adhérent, qui n'a pas cependant détruit la végétation. J'ai recueilli quelques pieds d'ananas sauvages dont les feuilles ont été lavées au sulfure de carbone; j'en ai extrait une grande quantité de soufre, mélangé à quelques poussières minérales. La soi-disant cendre est donc simplement constituée par un dépôt de soufre, produit pendant une augmentation momentanée d'activité des fumerolles du voisinage, qui ont ainsi exercé leur action un peu plus loin qu'à l'ordinaire ([1]).

» Les fumerolles de la Soufrière déterminent la production de pyrite dans la labradorite de la grande fente. D'une façon générale, à leur voisinage, les roches se recouvrent d'un enduit concrétionné d'opale (fiorite). Quand l'altération est plus profonde, là où le soufre imprègne la roche, celle-ci se transforme en halloysite. Aux fumerolles Napoléon, il se produit un épais dépôt de soufre cristallisé qui enveloppe de nombreux débris des bouteilles que les visiteurs placent à l'orifice de sortie de la fumerolle pour les faire projeter en l'air par la vapeur. Ce verre est profondément corrodé; il se forme, à sa surface et à ses dépens, des enduits d'opale semblables à ceux qui recouvrent les roches volcaniques du voisinage.

» *L'Échelle.* — Les fumerolles de l'Échelle se trouvent sur un col, situé entre la Soufrière et la montagne de l'Échelle et permettant de passer de la vallée du Galion dans celle du Carbet. Elles s'ouvrent dans une savane

---

([1]) J'ai recueilli à l'aisselle des feuilles de nombreuses plantes de la Soufrière de la cendre grise qui s'y est accumulée, mais celle-ci se rencontre dans les mêmes conditions dans toute la Guadeloupe, qui, le 31 août dernier, a été saupoudrée de cendres de la montagne Pelée.

dont la végétation est peu à peu détruite par les vapeurs sulfhydriques, les plantes desséchées ou en voie de pourriture restant cependant sur pied. Elles ont été observées pour la première fois en 1890; depuis lors, leur aire de dévastation s'augmente d'une façon manifeste; sur mes conseils, elle va être complètement délimitée, ce qui permettra de suivre les progrès de ces fumerolles [1].

» Celles-ci ont donné en 1898 d'épaisses colonnes de vapeur d'eau, visibles de Basse-Terre et de Capesterre. Le 8 juillet 1902, le 12 et le 18 février courant, nous les avons trouvées en partie inondées et présentant le même aspect que la fumerolle submergée de la Soufrière; leur température est de 95°C.

» Les observateurs guadeloupéens avaient été frappés par la production d'un ruisselet de boue bleuâtre sorti de la plus inférieure de ces fumerolles et s'étendant jusqu'à une vingtaine de mètres en aval. Le bassin de cette fumerolle étant aujourd'hui asséché, j'ai pu constater que cette boué n'a pas une origine profonde, elle consiste en produits de décomposition et de désagrégation mécanique des roches volcaniques ponceuses du substratum; sa couleur est due à une grande quantité de pyrite finement divisée.

» Ce minéral se rencontre dans les roches altérées du voisinage, mais je ne l'ai pas observé dans les autres fumerolles inondées. La position topographique de la fumerolle étudiée donne l'explication probable de la production si abondante de ce sulfure de fer. Elle est en effet située sur les flancs d'une pente, dont elle reçoit les eaux d'égouttage, circulant au milieu de matières végétales en décomposition; ces eaux ont dû apporter des éléments réducteurs dans la fumerolle, fabriquant des sulfates solubles et en particulier des sulfates ferreux dont on trouve des traces autour des orifices, dès que la pluie cesse pendant quelques heures.

» Lorsqu'on soulève les débris végétaux qui couvrent le sol de toute cette région, sillonnée de fumerolles diffuses, on constate qu'ils sont cimentés par du soufre : de magnifiques cristaux de ce minéral recouvrent

---

[1] Les sources du Galion demandent également à être suivies de près; en 1843, Ch. Sainte-Claire Deville a trouvé que leur température était de 30° à 38° C. Je viens de constater que, comme en juillet, celle-ci était, suivant les sources, de 57° à 67° C. Des observations faites à des intervalles irréguliers par M. Le Boucher ont fourni des températures très variables dont la signification ne peut être établie que par des observations faites à des intervalles réguliers, en tenant compte de toutes les circonstances accessoires du phénomène qui ont été négligées jusqu'à ce jour.

ou tapissent toutes les anfractuosités des troncs de fougères et autres plantes dont la matière organique est encore à peu près intacte.

» En résumé, les manifestations volcaniques de la Guadeloupe n'ont pas changé de nature; mes observations, de même que toutes celles qui ont été faites depuis la dernière éruption (1837), montrent que, comme par le passé, l'activité des fumerolles subit des variations d'intensité et aussi qu'elle se déplace; l'histoire des fumerolles de l'Échelle en est l'exemple le plus frappant. Il sera aussi intéressant, au point de vue scientifique, qu'utile au point de vue de la tranquillité des populations du voisinage de les suivre désormais de près. J'ai fourni à M. de la Loyère, Gouverneur de la Guadeloupe, un programme d'observations méthodiques et continues qui va être mis à exécution et qui fournira probablement d'intéressants résultats. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'existence des dérivées*. Note de **M. H. Lebesgue**, présentée par M. Émile Picard.

« On sait, depuis Riemann et Weierstrass, que les fonctions dérivables ne forment qu'une classe particulière dans l'ensemble des fonctions continues; mais, dès que l'on renonce à l'usage de la dérivée, les difficultés que l'on rencontre sont telles que les fonctions dérivables sont presque uniquement employées en Analyse.

» Il y a donc lieu de rechercher quand on peut affirmer qu'une fonction est dérivable, c'est-à-dire de rechercher des conditions suffisantes pour l'existence de la dérivée [1]. Je donne plus loin des énoncés relatifs à cette question; ces énoncés se rattachent aussi aux considérations suivantes.

» Au lieu de rechercher quelles sont les fonctions dérivables, on peut essayer d'étendre la notion de dérivée; c'est ce qu'ont fait du Bois-Reymond et Dini par l'introduction des nombres dérivés. Relativement à ces nombres on peut se proposer des questions analogues à celles que l'on résout pour la dérivée; en particulier, on peut rechercher $f(x)$ connaissant l'un de ses

---

(1) Le seul résultat qui, à ma connaissance, ait été obtenu dans cette voie, est dû à M. Dini; on peut l'énoncer ainsi : Si les valeurs de K, pour lesquelles la fonction continue $f(x) - Kx$ n'admet pas une infinité de maxima et de minima autour du point $x = x_0$, forment un ensemble partout dense, $f(x)$ admet une dérivée pour $x = x_0$.

nombres dérivés, $\Lambda_d[f(x)]$ par exemple. Si Λ_d est intégrable au sens de Riemann, l'intégration de Λ_d fournit $f(x)$. En adoptant la définition de l'intégrale que j'ai donnée dans ma thèse ([1]), on peut étendre ce résultat à des cas plus généraux. D'une façon précise : *Si $\Lambda_d[f(x)]$ (ou Λ_g, λ_d, λ_g) est fini pour chaque valeur de x, pour que Λ_d ait une intégrale, il faut et il suffit que $f(x)$ soit à variation bornée, et alors on a :*

$$(1) \qquad f(x)-f(a)=\int_a^x \Lambda_d[f(x)]\,dx.$$

» Si λ_d est aussi fini, de l'égalité analogue à (1) relative à λ_d, on déduit que les points où Λ_d et λ_d sont différents, c'est-à-dire ceux où $f(x)$ n'a pas de dérivée à droite, forment un ensemble de mesure nulle. En raisonnant ainsi, on voit que : *si l'un des quatre nombres dérivés d'une fonction continue à variation bornée $f(x)$ est toujours fini, l'ensemble des valeurs de x, pour lesquelles $f(x)$ n'a pas de dérivée, est de mesure nulle, et l'on a :*

$$(2) \qquad \int_a^b f'(x)\,dx=f(b)-f(a),$$

l'intégrale n'étant étendue qu'à l'ensemble des valeurs où la dérivée existe.

» Parmi les fonctions $f(x)$ qui remplissent les conditions énoncées se trouvent les fonctions à nombres dérivés bornés, ou fonctions satisfaisant à la condition de Lipschitz :

$$|f(x+h)-f(x)| < \mathrm{M}\,|h|.$$

» Pour ces fonctions lipschitziennes, les points en lesquels il n'existe pas de dérivée sont exceptionnels, en ce sens qu'ils forment un ensemble de mesure nulle; si l'on remarque qu'une fonction lipschitzienne est déterminée quand on connaît sa dérivée, sauf pour des valeurs de x formant un ensemble de mesure nulle, on voit que, sans introduire de restrictions nouvelles, on pourra, dans bien des cas, raisonner sur les fonctions lipschitziennes comme sur les fonctions dérivables. Ceci explique que, dans les théorèmes d'existence relatifs aux équations différentielles, il importe peu que les fonctions dont on s'occupe soient dérivables ou lipschitziennes.

» On peut aller plus loin : *Si une fonction continue $f(x)$ varie toujours*

([1]) *Intégrale, Longueur, Aire* (*Annali di Matematica*, 1902).

dans le même sens ou plus généralement est à variation bornée, l'ensemble des valeurs de x, pour lesquelles $f'(x)$ n'existe pas, est de mesure nulle; seulement l'égalité (2) n'est plus nécessairement exacte.

» Les résultats précédents peuvent être obtenus en se plaçant à un autre point de vue. L'intégration au sens de Riemann ne peut pas conduire à des fonctions n'ayant jamais de dérivée, car *l'intégrale indéfinie d'une fonction $\varphi(x)$ admet $\varphi(x)$ pour dérivée, sauf pour des valeurs de x formant un ensemble de mesure nulle.* Cet énoncé est encore vrai avec la définition de l'intégrale que j'ai adoptée, et l'égalité (1) prouve que certaines fonctions sont des intégrales indéfinies. Si $\varphi(x)$ est bornée, l'intégrale de $\varphi(x)$ est la seule fonction lipschitzienne qui admette $\varphi(x)$ pour dérivée, sauf pour un ensemble de mesure nulle de valeurs de x; l'intégration (au sens de Riemann ou à celui que j'ai adopté) est ainsi, en quelque sorte, le problème inverse de la dérivation.

» Pour avoir une image géométrique des résultats énoncés précédemment, il suffit de les appliquer à la théorie des courbes rectifiables. Pour qu'on puisse choisir la représentation paramétrique d'une courbe C,

$$x = f(t), \qquad y = \varphi(t), \qquad z = \psi(t),$$

de manière que les fonctions f, φ, ψ soient lipschitziennes, il faut et il suffit que C soit rectifiable. Supposons C rectifiable et f, φ, ψ lipschitziennes, alors la longueur de l'arc t_1, t_2 est, si les axes sont rectangulaires,

$$\int_{t_1}^{t_2} \sqrt{f'^2 + \varphi'^2 + \psi'^2}\, dt,$$

où l'intégrale n'est étendue qu'aux valeurs de t pour lesquelles f', φ', ψ' existent à la fois. Sur toute courbe rectifiable il existe des points où la courbe admet des tangentes, et même, en un certain sens, les points en lesquels il n'existe pas de tangente sont exceptionnels. »

GÉOMÉTRIE. — *Sur les géodésiques des variétés à trois dimensions.* Note de M. A. **Boulanger**, présentée par M. Painlevé.

« Je ne sache pas qu'on ait signalé de variétés à trois dimensions (en dehors de la variété euclidienne), dont les géodésiques admettent une transformation infinitésimale (non conforme) en elles-mêmes.

» La condition nécessaire et suffisante pour que les géodésiques d'une variété admettent une telle transformation est qu'il existe une forme qua-

dratique ds_1^2 des différentielles des variables de la variété qui soit à la fois *correspondante* et *homologue* du ds^2 de cette variété (P. PAINLEVÉ, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 21, et *Journal de Mathématiques*, 1894).

» Il résulte de là d'abord que ds^2 et ds_1^2 peuvent être simultanément ramenés, par un changement de paramètres, aux formes de Levi-Civita (*Annali di Matematica*, 1896). La classification de ces formes est basée sur la multiplicité des racines du discriminant $\Delta(\lambda)$ de la forme $ds_1^2 + \lambda ds^2$ (regardée comme fonction des différentielles). Dans le cas où le nombre des variables est égal à trois, on a à distinguer les cas suivants :

» 1° $\Delta(\lambda)$ a une racine triple. Alors $ds_1^2 \equiv C ds^2$ (C constante). La transformation serait conforme (cas exclu comme connu).

» 2° $\Delta(\lambda)$ a une racine double. Je prends pour formes canoniques de ds^2 et ds_1^2 :

$$ds^2 = dx^2 + X(x).G(y,z)\,dy\,dz,$$
$$ds_1^2 = C\left[\frac{dx^2}{(X+c)^2} + \frac{X.G}{c(X+c)}\,dy\,dz\right]$$

(C et c constantes arbitraires).

» 3° $\Delta(\lambda)$ a trois racines simples. Les formes canoniques de ds^2 et de ds_1^2 sont :

$$ds^2 = (X-Y)(Y-Z)\,dx^2 + (Y-Z)(Y-X)\,dy^2 + (Z-X)(Z-Y)\,dz^2$$
$$ds_1^2 = C\,\frac{(X-Y)(Y-Z)(Z-X)}{(X+c)(Y+c)(Z+c)}\left[\frac{dx^2}{(X+c)(Z-Y)} + \frac{dy^2}{(Y+c)(X-Z)} + \frac{dz^2}{(Z+c)(Y-X)}\right]$$

(X fonction de x seul, Y de y, Z de z).

» Il reste à exprimer que les deux formes ds^2 et ds_1^2 sont homologues, c'est-à-dire, dans le cas d'une transformation infinitésimale, qu'on peut passer de ds^2 à ds_1^2 en changeant x, y, z, respectivement en $x + \xi\delta t$, $y + \eta\delta t$, $z + \zeta\delta t$ (ξ, η, ζ, fonctions de x, y, z; δt constante infiniment petite). J'ai formé, dans les deux cas, le système des six équations de condition où figurent ξ, η, ζ, et X, G ou X, Y, Z, ainsi que leurs dérivées du premier ordre. L'élimination des fonctions ξ, η, ζ entre ces équations et celles qui s'en déduisent par dérivation, fournit les conditions nécessaires et suffisantes d'existence de la transformation, liant (X, G) dans le second cas, (X, Y, Z) dans le troisième.

» Dans le second cas, il est relativement facile de former ces conditions et d'intégrer le système différentiel obtenu. J'ai ramené la question à la

détermination de trois fonctions $\varphi(y)$, $\psi(z)$, $H(y+z)$ telles que

$$\frac{\varphi'(y)-\psi'(z)}{\varphi(y)-\psi(z)}+\frac{H'(y+z)}{H(y+z)}=0.$$

Les solutions de cette équation fonctionnelle sont :

$$H=\frac{m}{\text{Ch}^2(y+z)},\qquad H=\frac{m}{(y+z)^2},$$
$$\varphi=n+p\,\text{Ch}(2y+q),\qquad \varphi=ny^2+py+q,$$
$$\psi=n+p\,\text{Ch}(2z-q),\qquad \psi=nz^2-pz+q$$

(m, n, p, q constantes arbitraires).

» J'obtiens ainsi ce résultat : *Toute variété à trois dimensions dont les géodésiques admettent une transformation infinitésimale en elles-mêmes, et qui appartient au second cas, est applicable sur l'une ou l'autre des variétés* (x, y, z) :

$$ds^2=dx^2-4\frac{\text{Ch}^2x}{\text{Ch}^2(y+z)}dy\,dz,$$
$$ds^2=dx^2+4\frac{\text{Ch}^2x}{(y+z)^2}dy\,dz.$$

Ces ds^2 admettent les transformations suivantes en eux-mêmes :

$$\xi=2a\,\text{tangh}(y+z),\qquad \xi=\frac{2a}{y+z},$$
$$\eta=a\,\text{tangh}\,x+b\,\text{Ch}\,2y+c,\qquad \eta=a\,\text{tangh}\,x+by^2+c,$$
$$\zeta=a\,\text{tangh}\,x+b\,\text{Ch}\,2z+c,\qquad \zeta=a\,\text{tangh}\,x+bz^2+c$$

(a, b, c constantes arbitraires). Les géodésiques admettent dans les deux cas la transformation infinitésimale (non conforme) en elles-mêmes :

$$\xi=\text{Sh}\,2x,\qquad \eta=0,\qquad \zeta=0.$$

» Dans le troisième cas indiqué ci-dessus, le système différentiel obtenu plus haut m'a paru inextricable, et je me suis borné à rechercher les conditions pour que les géodésiques admettent, pour le type canonique, une transformation de la forme :

$$\xi=A(x)+\Xi(y,z),\qquad \eta=B(y)+H(z,x),\qquad \zeta=C(z)+Z(x,y)$$

» Cette restitution limite singulièrement la recherche; je suis parvenu

à établir que la seule variété de ce type est la variété (x, y, z) :

$$ds^2 = (x-y)(x-z)\,dx^2 + (y-z)(y-x)\,dy^2 + (z-x)(z-y)\,dz^2,$$

dont les géodésiques admettent la transformation

$$\xi = \tfrac{1}{2}(x^2+y^2+z^2) - yz, \qquad \eta = \tfrac{1}{2}(x^2+y^2+z^2) - zx,$$
$$\zeta = \tfrac{1}{2}(x^2+y^2+z^2) - xy.$$

Ces géodésiques sont algébriques et ont pour équations :

$$\left[x-\alpha+\sqrt{(x-\alpha)^2\beta}\right]\left[y-\alpha+\sqrt{(y-\alpha)^2\beta}\right]\left[z-\alpha+\sqrt{(z-\alpha)^2\beta}\right] = \text{const.},$$
$$\sqrt{(x-\alpha)^2+\beta} + \sqrt{(y-\alpha)^2+\beta} + \sqrt{(z-\alpha)^2+\beta} = \text{const.}$$

(α, β constantes arbitraires).

» Mais (et cela diminue l'intérêt de ce dernier résultat) il est aisé de reconnaître que les coefficients du ds^2 obtenu vérifient le système des équations de Lamé : la variété obtenue est donc applicable sur la variété euclidienne et les géodésiques obtenues ne sont que des transformées algébriques des droites de l'espace euclidien. Le système triple orthogonal correspondant à ce ds^2 appartient à la catégorie de ceux formés de trois familles isothermes (Darboux, *Leçons sur les systèmes orthogonaux*, p. 217) et même est un cas particulier du système des cyclides homofocales (*loc. cit.*, p. 248). »

CHIMIE MINÉRALE. — *Au sujet de la théorie de la trempe de l'acier.* Note de M. **André Le Chatelier**, présentée par M. Ad. Carnot.

« Une Note de MM. Georges Charpy et Louis Grenet, sur la dilatation des aciers trempés, présentée à l'Académie le 12 janvier 1903, se terminait par cette conclusion :

» Les effets de la trempe sur les phénomènes de dilatation paraissent difficilement conciliables avec la théorie souvent admise, d'après laquelle la trempe agirait sur les propriétés de l'acier, principalemeut en maintenant le carbone à l'état de solution solide, ou le fer à un état allotropique différant de l'état stable à froid, et semblent indiquer qu'il faut faire intervenir des actions d'un tout autre ordre.

» J'avais déjà montré, il y a plusieurs années [1], que la théorie du

---

[1] *Observations sur la trempe de l'acier*, à l'occasion des recherches de M. Charpy (*Bulletin de la Société d'encouragement*, décembre 1895).

carbone comme celle de l'allotropie du fer étaient incompatibles avec l'existence des *tensions internes* qui subsistent dans les aciers trempés, et peuvent avoir une intensité suffisante pour en déterminer la rupture; des tensions de cette nature ne sauraient être la conséquence du maintien par la trempe d'un état quelconque de dissolution ou d'allotropie; elles ne peuvent, au contraire, résulter que de changements d'état accompagnés de variations de volume; j'avais été ainsi conduit à la théorie suivante :

» Le seul état allotropique du fer, dont l'existence soit prouvée, est l'état non magnétique; ses propriétés ont pu être étudiées sur certains aciers à base de nickel ou de manganèse, non magnétiques à la température ordinaire; elles sont très caractéristiques et en particulier le coefficient de dilatation est, à 15°, qu'il s'agisse d'un acier au nickel ou au manganèse, à peu près double de celui des aciers magnétiques; cet état allotropique n'est pas maintenu par la trempe dans les aciers usuels qui restent toujours magnétiques; mais le retour à l'état magnétique se produit à une température T' d'autant plus basse que la trempe aura été plus vive, et est accompagné d'une dilatation composée de deux parties : 1° celle qui doit correspondre à la transformation normale à la température d'équilibre; 2° celle qui résulte de ce que l'acier, étant resté à l'état non magnétique à une température plus basse, aura éprouvé, en raison de la différence entre la valeur des coefficients de dilatation correspondant aux deux états, une contraction spéciale qui devra être compensée par une dilatation équivalente au moment du retour à l'état magnétique; cette partie de la dilatation totale est d'autant plus forte que T' a une valeur plus faible et par suite que la trempe a été plus vive.

» Les différentes parties de la pièce trempée se refroidissant avec des vitesses très différentes, éprouveront successivement le changement d'état et la dilatation qui l'accompagne; ces dilatations successives donneront lieu à des efforts successifs de tension et de compression d'où résultera cet état d'écrouissage intense qui caractérise les aciers trempés; il suffit d'ailleurs, pour produire un écrouissage intense, de variations de volume assez faibles, et cela pour deux raisons : 1° dans le cas de variation de volume, il n'y a pas de déformation permanente et le coefficient d'élasticité qui intervient a une valeur sensiblement triple de celle du coefficient d'élasticité linéaire; 2° au-dessus de 100°, il suffit, par suite d'une transformation spéciale intimement liée au carbone, d'une déformation faible pour produire un écrouissage très prononcé, dont l'intensité augmente avec la teneur en carbone.

» Cette théorie expliquait tous les faits connus, à l'époque où elle a été présentée, et elle n'est en contradiction avec aucun de ceux qui ont été élucidés depuis; on est seulement conduit, par les résultats des expériences faites depuis un an par MM. Georges Charpy et Louis Grenet ([1]), à lui donner une généralisation plus étendue; en effet ces expériences, comparées à celles exécutées précédemment par le professeur Howe ([2]), montrent une corrélation étroite entre les variations de volume, qui se produisent dans la zone de transformation, et les effets de la trempe pratiquée aux différentes températures comprises dans cette zone; ces variations de volume comprennent, au chauffage, une contraction brusque à 700°, puis une contraction graduelle d'autant plus prononcée et répartie sur une intervalle de température d'autant plus grand qu'il s'agit d'un acier plus pauvre en carbone; pour l'acier à 0,20 cet intervalle a été de 100° (715° à 815°); en trempant un acier à 0,21 à différentes températures, le professeur Howe avait obtenu, dans un intervalle de température très restreint, correspondant au point de transformation de 700°, une augmentation brusque de ténacité de 60^{kg} à 85^{kg} accompagnée d'une forte réduction de ductibilité, puis, dans une zone de température de 90° environ, une augmentation graduelle de ténacité de 85^{kg} à 155^{kg}; il ne peut s'agir ici d'une simple corrélation accidentelle, et cette concordance entre les variations de volume et les effets de la trempe pour l'acier à 0,20 se reproduit pour les aciers à plus haute teneur, ceux à 0,60 par exemple, pour lesquels l'effet de la trempe est également complet dès qu'on dépasse cette température. Enfin les expériences de MM. Charpy et Grenet ont également montré que la valeur du coefficient de dilatation des aciers prend, dès que l'on sort de la zone de transformation, une valeur très élevée, de nature à jouer dans la trempe le rôle indiqué précédemment.

» Les effets de la trempe paraissent donc devoir être uniquement considérés comme la résultante d'un écrouissage produit par les variations de volume inhérentes aux transformations qu'éprouvent les aciers, variations dont la valeur s'exagère avec la rapidité du refroidissement, en raison du coefficient de dilatation spécial que possède l'acier au-dessus de la zone de transformation; le rôle du carbone dans la trempe résulte, d'abord de ce

---

([1]) *Sur la dilatation des aciers aux températures élevées* (*Comptes rendus*, 5 mars 1902). — *Étude des transformations des aciers par la méthode dilatométrique* (*Comptes rendus*, 10 mars 1902).

([2]) Howe, *La trempe de l'acier* (*Bull. de la Soc. d'Encouragement*, février 1896).

qu'il facilite l'abaissement de la zone de transformation, ensuite de ce qu'il augmente l'intensité de l'écrouissage spécial qui se produit au-dessus de 100°; l'étude de la transformation que cet écrouissage caractérise permettra probablement d'élucider plus complètement le rôle et l'état du carbone dans les aciers. »

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Propagation dans les milieux conducteurs.* Note de M. **Marcel Brillouin**, présentée par M. Mascart.

« I. L'équation de propagation des forces électriques ou magnétiques dans un milieu conducteur homogène est, comme on sait,

$$\Delta\Phi = \frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} + 2\frac{\partial\Phi}{\partial t}, \tag{1}$$

en prenant pour variable t le temps multiplié par $\frac{2\pi k\Omega^2}{K}$ et pour x, y, z les longueurs multipliées par $\Omega\sqrt{K\mu}$ (Ω, vitesse de la lumière; K, constante diélectrique; μ perméabilité magnétique; k conductivité).

» Posons

$$r^2 = (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2,$$
$$\theta^2 = (t - t_1 - \tau)^2 - r^2, \qquad \theta_1^2 = (t - t_1)^2 - r^2.$$

» On obtient facilement, en partant de résultats connus, l'intégrale de l'équation (1) pour une source ponctuelle de durée finie placée en x_0, y_0, z_0,

$$\Phi = \varepsilon^{-t}\Psi = \varepsilon^{-t}\left\{\begin{array}{l}\dfrac{f(t-t_1-r)+f(t-t_1+r)}{r}\\[2ex] +\displaystyle\int_{-\infty}^{t-t_1-r} f(\tau)\mathrm{I}'_0\frac{d\tau}{\theta} + \int_{t-t_1+r}^{\infty} f(\tau)\mathrm{I}'_0\frac{d\tau}{\theta},\end{array}\right. \tag{2}$$

où I_0 désigne la fonction de Bessel $\mathrm{J}_0(\theta i)$;

$$\mathrm{I}'_0 = \frac{\partial \mathrm{I}_0}{\partial\theta} = \frac{\partial}{\partial\theta}\left[1 + \frac{\theta^2}{(2)^2} + \frac{\theta^4}{(2)^2(4)^2} + \ldots\right].$$

» Lorsque la source est de très courte durée τ_1, et telle que $\int_0^{\tau_1} f(\tau)\,d\tau$, étendue à la durée entière τ_1, soit égale à 1 (¹), on montre facilement que Φ est nul dans l'intervalle de $t - t_1 - r + \tau_1$ à $t - t_1 + r - \tau_1$; que Φ tend

(¹) En prenant, par exemple, $f(\tau) = \frac{2}{\tau_1}\sin^2\pi\frac{\tau}{\tau_1}$, $0 \leqq \tau \leqq \tau_1$.

vers $\varepsilon^{-t}\frac{1}{\theta_1}\frac{\partial I_0}{\partial \theta_1}$, lorsque τ_1 tend vers zéro, en dehors de l'intervalle $t-t_1-r$, $t-t_1+r$; et que dans les courts intervalles $t-t_1-r$, $t-t_1-r+\tau_1$, et $t-t_1+r-\tau_1$, $t-t_1+r$, on a $\int \Phi\, dt = \frac{1}{2}$.

» II. Cette fonction Ψ est précisément celle qui convient pour appliquer la transformation de Kirchhoff à une intégrale quelconque de l'équation (1), prise sous la forme $\Phi = \varepsilon^{-t}V$. Une discussion un peu plus minutieuse que pour les milieux transparents fournit le résultat suivant :

$$
\begin{aligned}
4\pi V_{t_1, x_0 y_0 z_0} = \Bigg\{ & \iiint \left[\frac{I'_0}{\theta_0}\frac{\partial V}{\partial t} - V\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{I'_0}{\zeta}\right)\right]_{t=0} dx\,dy\,dz \\
& + \iint_{\text{Sphère } R = t_1} \left[\frac{V}{2} + \frac{1}{R}\left(\frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial r}\right) + \frac{V}{R^2}\right]_{t=0} dS \\
& + \iint_{\text{Surface } \Sigma} \left[V\frac{I'_0}{\theta_0} + \frac{1}{r}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\frac{\partial r}{\partial \nu} + \frac{\partial V}{\partial \nu}\right) + \frac{V}{r^2}\frac{\partial r}{\partial \nu}\right]_{t=t_1-r} d\Sigma \\
& + \iint_{\text{Surface } \Sigma} d\Sigma \int_0^{t_1-r} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial \nu} + \frac{\partial V}{\partial t}\frac{\partial r}{\partial \nu}\right)\frac{I'_0}{\theta_0}\right. \\
& \qquad\qquad \left. + V\frac{r}{\partial \nu}\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial r}\right)\left(\frac{I'_0}{\theta_0}\right)\right] dt \Bigg\};
\end{aligned}
$$

$\varepsilon^{-t}V$ est une fonction quelconque satisfaisant à l'équation (1). On obtient sa valeur dans le premier membre au point $x_0 y_0 z_0$, à l'époque t_1 quelconque, au moyen des valeurs relatives à l'époque o supposées données, de V et de $\frac{\partial V}{\partial t}$, dans tout le volume intérieur à une surface Σ quelconque, et des valeurs supposées données de V et de $\frac{\partial V}{\partial \nu}$ sur cette surface Σ depuis l'époque o (ν normale extérieure).

» La première ligne est une intégrale étendue à tout le volume intérieur à la fois à la sphère de rayon $R = t_1$ et à la surface Σ.

» Lorsque la sphère t_1 et la surface Σ se coupent, la seconde ligne est une intégrale de surface étendue à la partie de la surface sphérique intérieure à la surface Σ.

» La troisième et la quatrième ligne sont étendues à la partie de la surface Σ intérieure à la sphère t_1.

» III. La discussion de ces quatre termes montre bien la différence entre la propagation dans les conducteurs et la propagation dans les isolants.

» Un cas particulier de cette formule avait déjà été obtenu par Birkeland d'une manière différente; c'est celui où la surface Σ est tout entière extérieure à la sphère; V est alors défini par l'état initial.

» Le second cas particulier intéressant, qui correspond au principe d'Huygens, est celui où, dans l'état initial, V est nul à l'intérieur de toute la surface Σ. Le potentiel V est alors défini par les deux dernières intégrales, au moyen de la succession des valeurs de V et de $\frac{\partial V}{\partial \nu}$ en fonction du temps sur la surface Σ.

» Je reviendrai prochainement sur ce dernier cas, et sur l'étude des sources proprement dites. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la cohésion diélectrique des mélanges de gaz.* Note de M. **Bouty**, présentée par M. Lippmann.

« L'effluve qui, dans mes expériences, illumine la masse entière de gaz soumise à l'action du champ électrique et témoigne ainsi que la cohésion diélectrique est vaincue, ne paraît pas produire, en quantité appréciable, de produits différents de ceux que l'on a mis en présence. Si l'on opère sur des mélanges gazeux explosifs, non seulement cette effluve ne les fait pas détoner, mais on n'observe aucune variation de pression de l'ordre du millième, même par plusieurs effluves successives.

» En général, le champ critique qui convient à un mélange est intermédiaire à ceux qui caractérisent les gaz mêlés.

» Pour arriver à des conclusions plus précises, il convient de mêler des gaz dont les propriétés électriques soient très différentes. C'est pourquoi j'ai surtout étudié les mélanges dont l'un des éléments est l'hydrogène. Je rappelle qu'aux pressions supérieures à quelques millimètres de mercure ce gaz admet des champs critiques beaucoup plus faibles et, aux basses pressions, des champs critiques plus forts que les autres gaz communs.

» Les phénomènes les plus intéressants sont ceux qui se produisent aux pressions élevées. On sait que le champ critique est alors sensiblement représenté par une fonction linéaire de la pression, indépendamment de l'épaisseur de la couche gazeuse mise en jeu, tandis qu'à basse pression la paroi intervient d'une manière complexe, soit par elle-même ou par la couche gazeuse adhérente. J'insisterai donc particulièrement sur ce qui se passe aux pressions supérieures à quelques millimètres de mercure.

» Deux cas au moins sont à distinguer. Dans le premier, qui paraît aussi le plus général, *le champ critique est exactement la moyenne des champs critiques correspondant aux deux gaz considérés isolément à la pression du mé-*

lange. On peut dire alors que les deux gaz ne se modifient pas réciproquement sous l'influence du champ électrique, la propriété que l'on étudie n'étant pas altérée par le mélange.

» On pouvait s'attendre à ce qu'il en fût ainsi pour les mélanges gazeux sans action chimique et c'est, en effet, ce que l'on observe pour des mélanges tels que $CO + CO^2$, ou bien $CO + H$.

» En tous cas, si la loi n'est pas rigoureuse, l'erreur que comporte son application tombe au-dessous de la limite des erreurs expérimentales.

» On sera peut-être étonné d'apprendre que la même loi s'applique encore au mélange détonant de protoxyde d'azote et d'hydrogène, tout au moins jusqu'à la pression de 6^{cm} de mercure qui n'a pas été dépassée dans ces expériences. On pourrait, en effet, supposer qu'il tend à se produire de l'azote libre et de la vapeur d'eau; mais il faut bien admettre, d'après mes résultats, que cette tendance n'existe pas à la température ordinaire, et pour des pressions inférieures à 6^{cm} de mercure.

» On ne sera peut-être pas moins surpris de savoir que, dans des cas en apparence fort analogues aux précédents, les choses se passent d'une manière toute différente. Au lieu d'oxyde de carbone et d'hydrogène, prenons un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène. Le champ critique peut alors descendre très sensiblement au-dessous de la moyenne correspondant aux gaz séparés. Pour un mélange donné, l'abaissement proportionnel croît avec la pression suivant une loi qui paraît asymptotique, Ainsi pour un mélange à volumes sensiblement égaux (48,6 pour 100 d'hydrogène) ces abaissements ont les valeurs suivantes :

Pression.	Abaissement relatif.
2^{cm}	4,15 pour 100
3^{cm}	5,90 »
4^{cm}	7,00 »
5^{cm}	7,87 »
6^{cm}	8,49 »
∞	12,7 »

» Le nombre extrapolé, pour les pressions très élevées, s'obtient en déterminant le coefficient angulaire de l'asymptote à la courbe qui représente le champ critique en fonction de la pression. Cette asymptote est très bien déterminée par l'ensemble des mesures.

» Pour trois mélanges en proportions diverses, l'abaissement relatif limite paraît à peu près proportionnel au produit du nombre des molécules

d'espèce différente en présence. C'est une loi analogue à la loi de Guldberg et Waage.

» L'abaissement limite du mélange à volumes égaux étant pris égal à 12,7 pour 100, il résulterait de cette loi, pour les mélanges contenant un quart d'acide carbonique ou un quart d'hydrogène, un abaissement moléculaire de 9,72 pour 100. J'ai trouvé, en moyenne, 9,49.

» Les mélanges d'oxygène et d'hydrogène présentent les mêmes particularités, mais l'abaissement moléculaire est comparativement plus fort.

» Ni avec les mélanges d'acide carbonique et d'hydrogène, ni avec ceux d'oxygène et d'hydrogène je n'ai pu constater la production de traces appréciables de vapeur d'eau. L'action chimique, si elle existe, est donc extrêmement limitée. L'abaissement du champ critique est cependant une preuve indéniable de l'action du champ électrique sur la stabilité des groupements moléculaires existant normalement dans ces mélanges.

» Je serai très bref en ce qui concerne les basses pressions. Pour tous les mélanges hydrogénés que j'ai étudiés, le champ critique, aux basses pressions, est, sans exception, inférieur à celui qu'on calculerait par la loi des moyennes. L'abaissement est surtout considérable pour les pressions comprises entre $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{20}$ de millimètre. Dans cette région, le champ critique de l'hydrogène présente un accroissement extrêmement rapide, dont toute trace disparaît dans les mélanges.

» Étant donnée l'influence considérable de la paroi sur les champs critiques à basse pression, il est vraisemblable que l'abaissement observé correspond à une diminution de la stabilité moléculaire du mélange en contact avec la paroi, ou, si l'on veut, du mélange condensé par la paroi. »

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la production de la radioactivité induite par l'actinium.* Note de M. A. **Debierne**, présentée par M. Mascart.

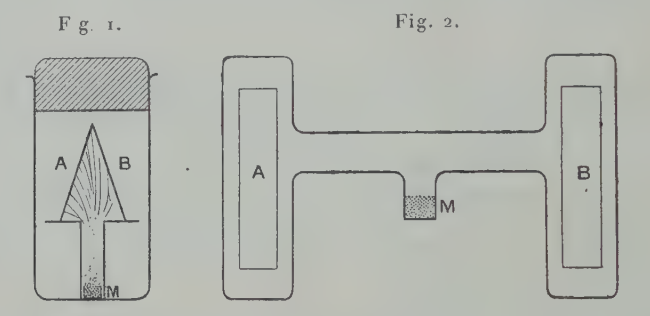
« Les expériences de MM. Curie, Rutherford et Debierne montrent que la radioactivité induite provoquée par les composés de radium, de thorium et d'actinium, est produite par des centres particuliers d'énergie (ions activants ou émanation), qui sont dégagés d'une façon continue par le corps radioactif et se répandent autour de celui-ci.

» Il a été montré, dans des Notes antérieures, que deux lames parallèles

placées dans une enceinte activante s'activent d'autant plus que la distance qui les sépare est plus grande. L'activation est donc d'autant plus grande que le nombre d'ions activants présents entre les lames est plus grand. On est ainsi amené à penser que les centres activants n'agissent pas par contact direct avec les lames. Ceux qui sont éloignés agissent également. Tout se passe comme si l'activation était produite par un rayonnement particulier émis par chacun de ces centres, l'activation de la lame étant proportionnelle au flux total de rayonnement qu'elle absorbe.

» J'ai montré précédemment que les ions activants de l'actinium se trouvaient concentrés au voisinage de la source. Si un composé d'actinium est placé au fond d'un tube en M (*fig.* 1), les ions activants se trouveront presque exclusivement dans le tube et deux lames A et B placées devant l'ouverture s'activeront cependant assez fortement et d'une manière identique par suite du rayonnement activant émanant de chacun de

Fig. 1. Fig. 2.



ces ions. Si l'appareil est placé dans un champ magnétique intense normal au plan de la figure, on constate que l'activation de l'une des lames diminue fortement tandis que l'activation de l'autre lame augmente d'une quantité correspondante. Le rayonnement qui émane de ces ions activants est donc dévié dans un champ magnétique. La déviation se fait de la même manière que pour les rayons cathodiques, mais en sens inverse ([1]).

» Les ions activants se diffusant avec une vitesse très faible, il est très peu vraisemblable que dans l'expérience précédente l'influence du champ magnétique soit due à une action directe sur les ions activants, et il est plus naturel de supposer que c'est le rayonnement activant qui est dévié. D'ailleurs l'expérience suivante montre que la diffusion des ions activants n'est pas sensiblement modifiée par un champ magnétique. Le composé d'actinium étant placé en M (*fig.* 2), en communication avec deux vases contenant chacun une lame placée dans le plan de la figure, A et B, on établit dans l'appareil une pression suffisamment faible (15^{mm} de mercure) pour que la diffusion

---

([1]) Dans des conditions particulières, le champ magnétique semble produire un effet inverse de celui-ci. Je reviendrai plus tard sur ce phénomène encore incomplètement étudié.

des ions se produise facilement. L'activation est alors très grande et la même pour les deux lames. Si la source est ensuite placée dans un champ magnétique intense, normal au plan de la figure en laissant les lames en dehors du champ, on constate que l'activation n'a pas changé et est encore la même pour les deux lames. Le champ magnétique n'agit donc pas sur les ions, mais sur le rayonnement activant.

» Enfin, si l'on établit un champ électrique entre deux lames placées dans une enceinte contenant de l'actinium, l'activation de la lame chargée négativement est beaucoup plus forte que celle de la lame chargée positivement. Ce phénomène a déjà été constaté avec le thorium par M. Rutherford et se produit également avec le radium.

» *Les expériences précédentes montrent qu'il existe un rayonnement nouveau caractérisé essentiellement par la propriété de rendre radio-actifs, d'une façon temporaire, les corps qu'il frappe.*

» Ce rayonnement, que j'appellerai *rayonnement activant*, est émis par les centres activants répandus dans le gaz au voisinage de l'actinium. Ces nouveaux rayons possèdent la propriété d'être déviés dans un champ magnétique et dans un champ électrique. La déviation est celle qui aurait lieu pour des particules chargées positivement et animées d'une grande vitesse. »

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la chaleur dégagée spontanément par les sels de radium.* Note de MM. **P. Curie** et **A. Laborde**, présentée par M. Lippmann.

« Nous avons constaté que les sels de radium dégagent de la chaleur d'une manière continue.

» Un couple thermoélectrique, fer-constantan, dont une des soudures est entourée de chlorure de baryum radifère, et dont l'autre est entourée de chlorure de baryum pur, accuse en effet une différence de température entre les deux corps.

» Nous avons fait l'expérience avec deux petites ampoules identiques, en mettant dans l'une 1g de chlorure de baryum radifère contenant environ $\frac{1}{6}$ de son poids de chlorure de radium, et dans l'autre 1g de chlorure de baryum pur. Les soudures du couple thermoélectrique sont placées respectivement au centre de chaque ampoule au milieu de la matière qui les remplit. Ces ampoules sont isolées dans l'air au milieu de deux petites enceintes identiques situées elles-mêmes dans une troisième qui est isolée calorifiquement et dans laquelle la température est sensiblement uniforme. Les variations de la température ambiante se font sentir dans ces conditions de la même façon sur les deux soudures, et n'influent pas sur les indications du couple.

» Nous avons constaté ainsi une différence de température de 1°,5 entre le chlorure de baryum radifère et le chlorure de baryum pur, le sel radifère

ayant la température la plus élevée, Comme contrôle, nous avons répété l'expérience dans les mêmes conditions avec deux ampoules renfermant toutes deux du chlorure de baryum pur. Les différences de température observées sont alors seulement de l'ordre de grandeur de $\frac{1}{100}$ de degré.

» Nous avons cherché à évaluer quantitativement la chaleur dégagée, dans un temps donné, par le radium.

» Pour cela nous avons d'abord comparé cette chaleur à celle dégagée par un courant électrique d'intensité connue, dans un fil de résistance connue.

» Une ampoule renfermant le radium est enfermée à l'intérieur d'un bloc de métal auquel elle communique sa chaleur. Une des soudures du couple thermoélectrique est située dans une cavité creusée dans le bloc, l'autre soudure étant située dans un second bloc semblable, mais ne renfermant pas de radium. Lorsque le régime est établi, le bloc reçoit du radium, en un temps donné, autant de chaleur qu'il en perd par conduction et par rayonnement vers l'extérieur. Le couple indique alors une certaine différence de température entre les deux blocs.

» Cette expérience une fois faite, on substitue à l'ampoule renfermant le radium une ampoule dans laquelle se trouve un fil fin de platine iridié que l'on échauffe par le passage d'un courant. On modifie l'intensité du courant jusqu'à ce que, à l'état de régime, la différence de température des deux blocs soit la même que dans l'expérience précédente. La chaleur dégagée par le radium dans la première expérience est alors égale à celle dégagée pendant le même temps par le courant dans la seconde expérience. Cette dernière quantité est facile à calculer.

» Nous avons encore évalué la chaleur dégagée par le radium en faisant directement des mesures avec le calorimètre de Bunsen.

» Avant de faire l'expérience, on constate d'abord que le niveau du mercure dans la tige du calorimètre reste parfaitement fixe. L'ampoule contenant le radium séjourne pendant ce temps dans un tube maintenu à zéro dans la glace fondante. A un moment donné on introduit l'ampoule dans le calorimètre et l'on constate que le mercure se déplace alors dans la tige avec une vitesse parfaitement uniforme (à raison de $2^{cm},5$ à l'heure, par exemple, avec le produit dont nous avons parlé plus haut). Lorsqu'on retire l'ampoule contenant le radium le mercure s'arrête aussitôt.

» 1^{g} du chlorure de baryum radifère, avec lequel nous avons fait la plupart de ces expériences, dégageait environ 14 petites calories à l'heure, mais la composition de ce produit ne nous est pas exactement connue. D'après l'activité radiante, il doit renfermer environ $\frac{1}{6}$ de son poids de chlorure de radium pur. Nous avons également fait quelques mesures avec un échantillon de $0^{g},08$ de chlorure de radium pur. Les mesures faites par les deux méthodes conduisent à des résultats qui sont du même ordre de

grandeur sans être absolument concordants. Nous nous sommes proposé seulement, dans ces premières recherches, de démontrer d'une façon indiscutable l'existence du dégagement de chaleur en opérant dans des conditions variées et de donner l'ordre de grandeur du phénomène.

» 1^g *de radium dégage une quantité de chaleur qui est de l'ordre de* 100 *petites calories par heure*.

» 1 atome-gramme de radium (225^g) dégagerait, pendant chaque heure, 22500^cal, nombre comparable à celui de la chaleur dégagée par la combustion dans l'oxygène de 1 atome-gramme d'hydrogène.

» Le dégagement continu d'une telle quantité de chaleur ne peut s'expliquer par une transformation chimique ordinaire. Si l'on cherche l'origine de la production de chaleur dans une transformation interne, cette transformation doit être de nature plus profonde et doit être due à une modification de l'atome de radium lui-même. Cependant, une pareille transformation, si elle existe, se fait avec une extrême lenteur. En effet, les propriétés du radium n'éprouvent pas de variations notables en plusieurs années et Demarçay n'a observé aucune différence dans le spectre d'un même échantillon de chlorure de radium en faisant deux examens à 5 mois d'intervalle. Si donc l'hypothèse précédente était exacte, l'énergie mise en jeu dans la transformation des atomes serait extraordinairement grande.

» L'hypothèse d'une modification continue de l'atome n'est pas seule compatible avec le dégagement de chaleur du radium. Ce dégagement de chaleur peut encore s'expliquer en supposant que le radium utilise une énergie extérieure de nature inconnue. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la combinaison de l'acide plombique avec les acides organiques*. Note de M. **Albert Colson**, présentée par M. Georges Lemoine.

« Je me propose de faire connaître des anhydrides formés par l'union d'un acide métallique avec un acide organique.

» L'action des acides sur le minium Pb^3O^4 a été maintes fois étudiée depuis Berzélius, qui, le premier, a remarqué que cet oxyde *se dissout* dans l'acide acétique froid et qu'ensuite la solution abandonne lentement du bioxyde de plomb PbO^2. Comme le bioxyde de plomb est insoluble dans l'acide acétique, j'ai pensé que l'oxyde déposé par la solution acétique sort

non pas d'une dissolution, qui est une opération réversible, mais d'une combinaison que j'ai réussi à isoler.

» A cet effet, j'ai projeté du minium en poudre fine dans dix ou douze fois son poids d'acide acétique glacial. Après 18 heures de contact et d'agitation, j'ai maintenu le mélange à la température de 35° pendant plusieurs heures sans cesser d'agiter; puis j'ai abandonné le liquide filtré à la température de 12° environ. Les cristaux blancs qui se sont déposés dans ces conditions ont été rapidement essorés sur du coton de verre, lavés à l'acide acétique, comprimés dans du papier buvard et séchés dans le vide sec. Ces cristaux se décomposent par l'eau en bioxyde de plomb et en acide acétique : ils répondent par conséquent soit à l'anhydride mixte formé par l'union de 2 molécules acétiques avec l'acide plombique de Frémy $PbO(OH)^2$, soit au tétracétate $Pb(C^2H^3O^2)^4$ qui est l'anhydride mixte de l'acide acétique $C^2H^4O^2$ et de l'acide plombique normal $Pb(OH)^4$. Le dosage du bioxyde de plomb et celui de l'acide acétique tranchent immédiatement la question en faveur de cette dernière constitution; car la décomposition par l'eau fournit deux fois plus d'acide acétique dans le second cas que dans le premier pour une même quantité de plomb. Dans la décomposition du tétracétate

$$Pb(C^2H^3O^2)^4 + 2H^2O = PbO^2 + 4C^2H^3O^2H,$$

le poids du bioxyde de plomb est sensiblement le même que celui de l'acide acétique ([1]). Ce résultat est précisément conforme aux analyses de trois échantillons provenant d'opérations différentes.

» Le tétracétate plombique est cristallisé en longues aiguilles, blanches, très aplaties. Il est soluble dans l'acide acétique, décomposable par l'eau, par l'alcool et par la chaleur.

» *Particularités de la préparation.* — I. Il n'est pas indispensable de filtrer la solution acétique après la transformation du minium, car le magma blanc qui le remplace est constitué par du tétracétate presque pur.

» II. Si l'on refroidit dans la glace ladite solution, il se forme des cristaux d'acide acétique, identiques aux cristaux ordinaires d'acide acétique, quoiqu'ils renferment du tétracétate exempt d'ailleurs de sel de Saturne. Ces cristaux, en fondant vers 15°, laissent des résidus cristallins renfermant un excès d'acide acétique volatilisable dans le vide. Voici l'analyse de l'un d'eux : matière, 1165^{mg}; PbO^2, 360^{mg}; acide $C^2H^5O^2$, 863^{mg}, comme si le tétracétate était susceptible de cristalliser avec un excès d'acide.

» *Extension.* — Comme on ne connaît guère que le procédé de Gerhardt pour l'obtention des anhydrides organiques mixtes, j'ai cherché à étendre la réaction précédente aux homologues de l'acide acétique. A cet effet, j'ai traité le minium par de l'acide propionique à 99 pour 100. L'oxyde se dissout plus facilement que dans l'acide acétique, si bien que l'on peut opérer à chaud et que la solution supporte l'ébullition sans décomposition.

» *Tétrapropionate,* $Pb(C^3H^5O^2)^4$. — Je place le minium en poudre fine dans

---

([1]) Le poids du bioxyde de plomb obtenu par pesée directe après dessiccation à 115°-120° a été contrôlé par transformation en $PbSO^4$ ou en PbS.

dix fois son poids d'acide propionique froid et j'agite. Au bout de quelques heures, j'élève la température vers 60° et je laisse refroidir jusqu'au lendemain. Je sépare par filtration le précipité blanc qui s'est formé et je me sers de l'acide filtré pour attaquer une nouvelle quantité de minium. Je réunis tous les précipités, et je les redissous dans de l'acide propionique neuf et chaud. Je filtre à chaud. Le liquide clair laisse déposer de longues aiguilles blanches qui, essorées sur du coton de verre et séchées dans le vide sec, répondent à la constitution du tétrapropionate plombique inconnu jusqu'ici, $Pb(C^3H^5O^2)^4$.

» Ce corps se décompose en effet au contact de l'eau en régénérant le bioxyde de plomb et l'acide propionique en proportions voulues. L'analyse organique sanctionne en outre ce résultat.

» *Tétrabutyrates* $Pb(C^4H^7O^2)^4$. — Les acides butyriques réagissent sur le minium de la même façon que leurs homologues inférieurs. La solution obtenue, surtout lorsqu'on chauffe, est incolore et laisse précipiter PbO^2 par l'eau. Elle a, en un mot, l'allure des dissolutions acétique et propionique de minium.

» En résumé, j'ai non seulement obtenu une nouvelle classe de corps resultant de l'union des acides gras avec l'acide plombique normal $Pb(OH)^4$, instable, mais je suis arrivé à ce résultat par une méthode qui n'a aucune analogie avec celle de Gerhardt, dont l'application serait d'ailleurs impossible aux cas que j'ai étudiés. »

THERMOCHIMIE. — *Sur la chaleur de transformation du phosphore blanc en phosphore rouge.* Note de M. **H. Giran.**

« On admet généralement que la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge dégage $+19^{Cal},2$; ce résultat, dit-on, se déduit des expériences de MM. Troost et Hautefeuille. Or, si l'on consulte le Mémoire de ces chimistes (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II, p. 145), on constate qu'ils n'y ont étudié que le phosphore rouge. Le nombre $+19,2$ ne peut donc pas résulter de leurs expériences.

» Cette valeur numérique est, d'ailleurs, tout à fait anormale, si on la compare à celle qui mesure la transformation correspondante chez l'arsenic. E. Petersen (*Zeit. für phys. Chem.*, t. VIII, p. 601) a, en effet, trouvé que l'arsenic jaune, analogue au phosphore blanc, dégage, en se transformant en arsenic amorphe, $+4^{Cal},9$:

As jaune = As amorphe.................. $+4^{Cal},9$

et l'on sait, par les expériences de MM. Berthelot et Engel (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXI, p. 287), que :

As amorphe = As cristallisé........ $+1^{Cal}$ environ

» Ce nombre + 19,2 serait-il, du moins, d'accord avec celui que l'on peut déduire, par l'application des théories thermodynamiques, de la tension maximum de la vapeur de phosphore et de sa tension de transformation? Si nous admettons, avec M. Moutier, et conformément aux idées actuelles, que la tension de transformation du phosphore n'est pas autre chose que la tension de vapeur du phosphore rouge, l'application successive de la formule de Clapeyron à la vaporisation du phosphore blanc et du phosphore rouge va nous permettre de calculer la chaleur de vaporisation de chacun d'eux.

» Cette formule, appliquée à la molécule-gramme et aux températures absolues T_1 et T_2, auxquelles les tensions de vapeur sont p_1 et p_2, peut s'écrire

$$L = 0,00198.\ T_1\, T_2\, \frac{\mathcal{L}\dfrac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1}.$$

Je l'ai employée en associant deux à deux tous les résultats obtenus par MM. Troost et Hautefeuille.

» Désignons par l la chaleur de vaporisation de l'atome de phosphore $\left(l = \dfrac{L}{4}\right)$.

» Avec le phosphore blanc, on obtient pour l des valeurs qui augmentent légèrement, au fur et à mesure que l'on fait intervenir, dans les calculs, des températures plus élevées. Cette augmentation paraît due à ce que, à ces températures, la rapidité de la transformation ne permet pas à la tension maximum de s'établir, de telle sorte que les résultats donnés par MM. Troost et Hautefeuille seraient un peu faibles. Si l'on fait la moyenne des valeurs, sensiblement concordantes, de l qui correspondent aux températures peu élevées, on trouve : $l = 3,74$.

» C'est la chaleur de vaporisation du phosphore blanc liquide; il faut ajouter 0,15 pour obtenir celle du phosphore solide, qui sera, par conséquent,

$$l_b = 3,89.$$

» Dans le cas du phosphore rouge, les résultats fournis par la formule de Clapeyron sont très concordants; leur valeur moyenne est

$$l_r = 7,60.$$

Par conséquent :

P blanc sol. = P rouge sol. . . . . + $3^{\text{Cal}},71_2$

» Ce résultat est fort différent du nombre classique + $19^{\text{Cal}},2$; il est du même ordre de grandeur que celui qui a été trouvé par E. Petersen pour passer de l'arsenic jaune à l'arsenic amorphe.

» Ces grandes divergences m'ont conduit à étudier la question au point de vue expérimental. Afin d'obtenir des résultats bien certains, j'ai employé

deux méthodes entièrement différentes : la combustion du phosphore dans l'oxygène et sa dissolution dans le brome.

» I. *Combustion du phosphore dans l'oxygène.* — Ces expériences ont été exécutées avec l'obus calorimétrique Mahler. J'ai indiqué, dans une précédente Note (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 550), la chaleur de combustion du phosphore blanc :

$$P^2 \text{ blanc sol.} + O^5 = P^2O^5 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +369^{Cal},4$$

J'ai effectué les mêmes mesures avec le phosphore rouge ordinaire amorphe et avec le phosphore violet cristallisé d'Hittorff, préparé par dissolution du phosphore ordinaire dans le plomb fondu et séparation du métal par l'acide azotique faible. J'ai trouvé :

$$P^2 \text{ rouge amorphe} + O^5 = P^2O^5 \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +362^{Cal},0$$
$$P^2 \text{ violet cristall.} + O^5 = P^2O^5 \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +360^{Cal},0$$

» J'ai constaté que les trois anhydrides ainsi produits possèdent la même chaleur de dissolution ; l'état final est donc le même dans ces trois combustions, et nous pouvons en déduire les chaleurs de transformation suivantes :

$$\left.\begin{array}{lll} P \text{ blanc sol.} & = P \text{ rouge amorphe} \ldots\ldots & +3^{Cal},7 \\ P \text{ rouge amorphe} & = P \text{ violet cristall.} \ldots\ldots & +0^{Cal},7 \end{array}\right\} \text{Total : } +4^{Cal},40.$$

» II. *Dissolution du phosphore dans le brome.* — La violence de la réaction ne permettant pas de faire réagir directement le brome sur le phosphore blanc, je dissolvais d'abord chacun d'eux dans le sulfure de carbone. Le résultat était ensuite rapporté au phosphore solide, en tenant compte de la chaleur de dissolution de P dans CS^2 ($-0^{Cal},46$). Avec le phosphore rouge et le phosphore violet, je faisais réagir sur chacun d'eux une dissolution sulfocarbonique de brome. Dans tous les cas, ce métalloïde était employé en grand excès ; malgré cette précaution, le dégagement de chaleur montre qu'il ne se forme que du tribromure. J'ai obtenu les résultats suivants :

$$\begin{array}{llll} P \text{ blanc sol.} & +3Br \text{ diss. dans } CS^2 & = PBr^3 \text{ diss. dans } CS^2 \ldots\ldots & +43^{Cal},01 \\ P \text{ rouge amorphe} & +3Br \quad » & = PBr^3 \quad » \quad \ldots\ldots & +38^{Cal},79 \\ P \text{ violet cristall.} & +3Br \quad » & = PBr^3 \quad » \quad \ldots\ldots & +38^{Cal},56 \end{array}$$

» On en déduit :

$$\left.\begin{array}{lll} P \text{ blanc sol.} & = P \text{ rouge amorphe} \ldots\ldots & +4^{Cal},22 \\ P \text{ rouge amorphe} & = P \text{ violet cristall.} \ldots\ldots & +0^{Cal},23 \end{array}\right\} \text{Total : } +4^{Cal},45.$$

» Ces nombres sont tout à fait d'accord avec ceux que j'ai obtenus par la combustion du phosphore.

» Par conséquent, *la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge amorphe dégage environ* $+4^{Cal}$. Ce résultat est aussi conforme que possible aux prévisions théoriques.

» Quant à la transformation du phosphore rouge amorphe en phosphore violet cristallisé, elle serait d'environ $+0^{Cal},5$. Certains chimistes

(Chapman, *Journ. ch. Soc.*, t. LXXV, p. 374) pensent qu'il y a identité entre ces deux variétés de phosphore. Les résultats que j'ai obtenus pour exprimer la chaleur de transformation réciproque de ces deux états allotropiques sont de l'ordre des erreurs d'expériences et ne permettent pas de trancher sûrement cette question; ils paraissent cependant indiquer, entre le phosphore rouge et le phosphore violet, une légère différence de condensation moléculaire. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le collargol.* Note de M. M. **Hanriot**, présentée par M. Armand Gautier.

« Carey Lea a annoncé que, dans la réduction du nitrate d'argent par le sulfate ferreux, on obtient des corps solubles dans l'eau qu'il a envisagés comme des formes colloïdales de l'argent métallique. Dans son premier Mémoire, il en a indiqué trois variétés différant entre elles par la couleur et la solubilité, et depuis il en a signalé d'autres encore. En outre, divers observateurs ont obtenu de l'argent colloïdal au moyen de divers réducteurs sans les identifier avec les formes décrites par Carey Lea, en sorte que l'individualité chimique de ces composés n'est pas suffisamment établie.

» On attribue à tous ces corps un certain nombre de caractères communs que l'on peut ainsi formuler : Ils sont solubles dans l'eau en donnant des solutions colorées non dialysables; en leur qualité de colloïdes, ils sont précipités de ces solutions par les sels neutres tantôt sous forme soluble (tel est le cas de la précipitation par le sulfate de magnésie), le plus souvent sous forme coagulée d'argent ordinaire, ne se redissolvant plus dans l'eau; enfin, ces solutions électrolysées donnent un dépôt d'argent métallique spongieux au pôle *positif*.

» Ces corps n'ont jamais été obtenus à l'état de pureté, et la plupart des auteurs ont négligé de donner l'analyse des produits qu'ils ont obtenus. Carey Lea a signalé des produits atteignant 97,81, et même 98,1 d'argent, mais il indique que, lorsque l'on cherche à purifier ces corps à fond, ils se décomposent avec formation d'argent métallique, et Lothermoser a recommandé, pour leur donner de la stabilité, de les additionner de quantités notables de corps colloïdaux étrangers. Il est, du reste, à remarquer que l'on ne peut obtenir l'état colloïdal de l'argent par précipitation qu'en présence d'autres corps colloïdaux, ceux-ci pouvant être très

variés, tels que le citrate de fer, la dextrine, le tannin, l'albumine, le silicate de soude.

» Pour les recherches que je vais exposer, je suis parti du produit commercial employé en thérapeutique et vendu par la Maison Heyden sous le nom de *collargol*.

» Ce corps ne m'a donné à l'analyse que 87,3 pour 100 d'argent. Il contient toujours une petite quantité d'ammoniaque, une trace d'acide azotique et une matière albuminoïde assez abondante. Il se dissout abondamment dans l'eau en donnant des solutions d'un rouge brun qui présentent les réactions attribuées plus haut aux solutions colloïdales d'argent. Il correspondrait, d'après les indications données par Carey Lea, à la première modification.

» *Action du nitrate d'argent.* — Les solutions de collargol précipitent par le nitrate d'argent en donnant un corps insoluble (coagulation). J'ai cherché à déterminer la quantité de nitrate d'argent qui correspondait à la précipitation complète; je me suis aperçu qu'à ce moment, il ne restait pas trace d'argent en dissolution, pas plus à l'état de collargol qu'à celui de nitrate d'argent. On ne pouvait donc assimiler cette précipitation à celle que donnent les sels neutres, et il fallait considérer le précipité non comme une transformation du collargol en argent métallique, mais comme un corps contenant à la fois l'argent du collargol et celui du nitrate d'argent.

» Ce corps a été décanté, lavé plusieurs fois par centrifugation, puis séché sur une plaque poreuse. Il forme alors une masse d'aspect métallique, friable, insoluble dans l'eau, dans la potasse, le carbonate de soude et le mercure. L'acide azotique et le cyanure de potassium le dissolvent en un liquide incolore, tandis qu'avec l'ammoniaque on reproduit la coloration rouge des solutions de collargol. Ce précipité n'est donc pas de l'argent métallique, mais une combinaison contenant encore le groupement caractéristique du collargol.

» *Action du sulfate de cuivre.* — Le sulfate de cuivre précipite les solutions de collargol dans les mêmes conditions que le nitrate d'argent. Le précipité offre les mêmes caractères de solubilité que le précédent. Calciné et redissous ensuite dans l'acide azotique, il permet de mettre en évidence une petite quantité de cuivre.

» *Action de l'azotate de baryum.* — L'azotate de baryum donne avec les solutions de collargol une précipitation incomplète. La masse lavée et séchée a l'aspect métallique; elle est un peu soluble dans l'eau, très soluble dans AzH^3. Elle renferme du baryum.

» *Action des acides.* — Les réactions précédentes assimilent le collargol à un sel soluble capable de former par double réaction des précipités insolubles avec les sels métalliques. J'ai donc cherché à isoler l'acide de ce sel. Les divers auteurs qui se sont occupés de l'argent colloïdal ont signalé sa facile transformation par les acides en argent ordinaire. En effet, par l'action de l'acide acétique dilué, j'ai obtenu un précipité noir qui, lavé à l'eau par essorage, puis séché, s'est comporté comme un véritable acide. A l'état solide et sec, il constitue une masse d'aspect métallique, très friable, insoluble dans l'eau, mais soluble en brun rouge dans la potasse, l'ammoniaque et même dans le carbonate de sodium. L'acide sulfurique dilué et l'acide azotique four-

nissent des résultats identiques, mais si on laisse longtemps le précipité en contact avec l'acide minéral, il finit par devenir insoluble dans la potasse.

» *Électrolyse*. — Les réactions qui précèdent permettent donc d'envisager le collargol comme le sel soluble d'un acide, l'*acide collargolique*, assez énergique pour déplacer l'acide carbonique. On s'explique alors aisément le dépôt pris pour de l'argent, au pôle positif, pendant l'électrolyse du collargol ; seulement ce dépôt doit être formé, non d'argent ordinaire, mais d'acide collargolique. C'est ce que j'ai vérifié : si l'on électrolyse une solution de collargol, on obtient un dépôt noir au pôle positif. Ce dépôt, insoluble dans l'eau, se dissout dans les alcalis et les carbonates alcalins avec la coloration rouge caractéristique de l'acide collargolique.

» A quelle base cet acide est-il uni dans le collargol primitif? Vraisemblablement à l'ammoniaque : d'une part, j'ai signalé la présence constante de ce corps dans le collargol commercial; d'autre part, lorsque l'on évapore à sec une solution aqueuse de collargol, une certaine quantité se précipite sous forme insoluble; redissoute dans l'ammoniaque, elle régénère la solution primitive décomposable de même par la chaleur. Si, au contraire, on dissout dans la potasse cette portion insoluble dans l'eau, l'évaporation à sec n'insolubilise plus le collargol. Ainsi les sels des métaux alcalins résistent à l'action de la chaleur, tandis que le sel ammoniacal est décomposé. Le collargol subissant cette dernière décomposition, il y a lieu de le considérer comme le sel ammoniacal de l'acide collargolique.

» Je me propose de vérifier bientôt si ces réactions sont applicables aux diverses variétés d'argent colloïdal et d'établir, s'il est possible, la formule de l'acide collargolique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des métaux à chaud sur les acides gras.* Note de M. **Al. Hébert**, présentée par M. Armand Gautier.

« Dans une Note précédente (¹) nous avons montré que la poudre de zinc agissant à haute température sur les acides gras saturés, les décomposait d'une part en acide carbonique et eau, d'autre part en hydrogène et en carbures dont la majeure partie est constituée par des carbures éthyléniques à points d'ébullition élevés, et sans relations immédiates avec les

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 633.

corps dont on était parti. Nous avons recherché si cette action était générale tant au point de vue des divers métaux qu'à celui des acides gras, saturés ou non.

» Partant de la stéarine commerciale, que nous avions employée dans notre précédent travail, nous avons essayé successivement l'action du sodium, du magnésium, de l'aluminium, du fer, de l'étain, du cuivre et de l'argent à l'état pulvérisé. Les gaz dégagés étaient composés principalement d'acide carbonique et d'hydrogène; les liquides distillés présentaient toutes les propriétés des carbures éthyléniques. Ils étaient fractionnés et une partie de la portion principale servait à préparer le bromure, dans lequel on dosait le brome. Nous avons constaté que les métaux le plus facilement oxydables : sodium, magnésium, aluminium, zinc, fer, ainsi que l'étain et probablement aussi les autres métaux de leurs familles, réagissent à une température de 350° environ sur les acides gras saturés en donnant des produits gazeux, acide carbonique et gaz combustibles, et des carbures éthyléniques liquides et même solides dont les portions maxima, passant entre 250° et 275°, répondent, d'après l'analyse de leurs bromures, aux formules en C^{22} et jusqu'à C^{28}. Au contraire, les métaux peu oxydables, cuivre, argent et probablement tous les métaux lourds, n'ont pas, dans ces conditions, d'action sur les acides gras saturés, ou du moins n'en provoquent que dans de faibles proportions.

» Recherchant si les acides gras non saturés donnaient lieu à la même réaction, nous avons traité l'oléine commerciale par la poudre de zinc ; nous avons obtenu des résultats analogues. La portion principale, passant à 275°-300°, se rapprochait, d'après l'analyse de son bromure, d'un carbure en C^{18}. Les métaux oxydables agissant à haute température sur les acides gras, saturés et non, les décomposent d'une façon semblable et les ramènent à l'état de carbures éthyléniques.

» Hans Jahn, traitant par la poudre de zinc à 350° les acides gras inférieurs, acétique et butyrique, avait obtenu également de l'hydrogène et des carbures éthyléniques, principalement du propylène, et avait constaté la formation intermédiaire de cétones correspondant aux acides employés (*Berichte*, t. XIII, p. 2107). Il était intéressant de vérifier si cette formation avait également lieu avec les acides gras supérieurs et si elle permettait de déceler une relation entre les carbures obtenus et l'acide initial.

» Tout d'abord, il y a, dans cette réaction, non seulement un phénomène de pyrogénation, mais aussi une action spéciale, de la part de certains métaux tout au moins, car l'acide stéarique, chauffé seul à 350°, dans les conditions que nous avons indiquées, distille purement et simplement, presque sans décomposition.

» Nous avons pensé que la décomposition de l'acide gras donnait peut-être naissance à des produits simples, qui ne se polymérisaient que sous l'influence de la haute température à laquelle le mélange était porté; mais, en distillant dans le vide un mélange de stéarine et de magnésium, pour recueillir rapidement les produits formés à une température aussi basse que possible et les soustraire ainsi aux causes thermiques de polymérisation, nous sommes retombé sur les mêmes carbures déjà obtenus, accompagnés d'une assez forte proportion de stéarone. Il semble donc bien que la réaction et la polymérisation des produits formés aient lieu à une température supérieure à celle à laquelle distille la stéarone; ces deux phénomènes sont probablement simultanés.

L'expérience ci-dessus indique cependant la formation intermédiaire de cétones qui donneraient ensuite les carbures.

» Nous nous sommes assuré qu'il en était bien ainsi en chauffant, avec de la poudre de zinc, la stéarone préparée par distillation sèche du stéarate de calcium. Cette opération nous a fourni les carbures obtenus déjà ci-dessus.

» Une autre expérience a été effectuée avec de l'acide laurique $C^{12}H^{24}O^2$ et de la poudre de zinc pour chercher à obtenir des produits de décomposition plus simples et pouvant se rattacher à la formule de cet acide; mais on a obtenu des carbures en C^8, C^{20} et C^{26} sans lien direct avec la composition de l'acide laurique.

» En résumé, les acides gras, par l'action à haute température des métaux les plus oxydables, sont d'abord transformés en cétones qui sont décomposées à leur tour en donnant principalement naissance à du gaz carbonique, à de l'hydrogène et à des carbures éthyléniques plus ou moins élevés, allant des produits de dégradation aux produits de polymérisation des carbures correspondant aux acides employés. »

CHIMIE. — *Propriétés de la solution de sulfate de soude.* Note de MM. C. **Marie** et R. **Marquis**, présentée par M. Moissan.

« Si l'on admet qu'un sel hydraté conserve ses molécules d'eau lorsqu'il est en dissolution, on est amené aussi à admettre que, si ce sel solide se déshydrate à une certaine température, cette déshydratation doit également se produire lorsque le sel est dissous.

» Un tel phénomène se traduira nécessairement par une variation brusque dans les propriétés de la dissolution du sel étudié.

» En réalité, cette variation brusque n'a pu être observée, ainsi que le rappelle M. Ostwald dans une Note du *Zeitschrift für physikalische Chemie* (¹).

» Les recherches récentes de M. G. Wyrouboff (²), en particulier sur le sulfate de soude, nous ont incités à chercher une nouvelle méthode pour déterminer si, oui ou non, les propriétés de la solution de ce sel subissent une variation particulière vers la température de transformation de $SO^4Na^2.10H^2O$ en SO^4Na^2 anhydre.

» La méthode employée est déduite des considérations suivantes :

» Imaginons une dissolution de SO^4Na^2 d'une concentration telle qu'elle ne puisse

(¹) T. XLII, p. 105.

(²) *Bull. Soc. Chim.*, 1901, p. 105.

jamais être saturée dans les conditions expérimentales choisies, même en présence d'un sel à ion commun, Na Cl par exemple. La solubilité de ce dernier sel dans cette dissolution, quelle que soit d'ailleurs sa valeur absolue, devra subir, au point de transformation, une augmentation brusque due à la mise en liberté des molécules d'eau du sulfate à $10H^2O$; dans le cas, au contraire, où le sulfate de soude et ses molécules d'eau de cristallisation ont, au sein de la dissolution, une existence indépendante, on devra obtenir une courbe de solubilité continue.

» Pour nos déterminations, nous avons employé une solution de SO^4Na^2 à $7^g,45$ de sel anhydre pour 100^g de solution. Nous introduisions dans des fioles coniques un poids déterminé (voisin de 100^g) de cette solution et nous ajoutions un excès (40^g env.) de NaCl pur, sec et finement pulvérisé. Les fioles ainsi préparées et bouchées étaient plongées dans le thermostat décrit tout récemment (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 614) où elles séjournaient pendant plusieurs jours.

» Nous les agitions de temps en temps, et, à des intervalles de plusieurs heures, nous prélevions, au moyen de pipettes à pointe recourbée, une certaine quantité de solution claire que nous faisions écouler dans une fiole tarée pour pouvoir en déterminer le poids. Par une simple évaporation à sec dans une capsule de platine, nous obtenions, après une légère calcination au rouge sombre, le poids total des sels dissous.

» Dans ceux-ci, nous déterminions NaCl, soit à l'état de AgCl, soit en transformant le tout en SO^4Na^2. Les deux méthodes fournissaient, d'ailleurs, des résultats parfaitement identiques.

» Les mesures ont été effectuées entre $14^\circ,8$ et $34^\circ,28$. Ces limites nous ont paru suffisantes, étant donné que le point de transformation de $SO^4Na^2 10H^2O$ pur est situé, d'après Richards (¹), à $32^\circ,38$, et s'abaisse, d'après M. Le Chatelier (²), à 16° en présence d'un excès de NaCl.

» Chacun des résultats donnés dans le Tableau suivant représente la moyenne d'au moins quatre déterminations; *ils forment une courbe sans anomalie aucune*.

Températures	14°,8	17°,9	24°,85	25°,6	27°,75	32°,18	34°,28
NaCl pour 100^{gr} de solution.	23,30	23,33	23,45	23,485	23,525	23,55	23,68

» *Conclusions*. — Ces déterminations démontrent que, entre les limites considérées, qui comprennent certainement la température de transformation du sel, on ne peut observer, dans les conditions expérimentales choisies, aucune variation brusque dans les propriétés de la solution.

» On voit donc, une fois de plus, qu'*il n'y a pas lieu de penser que, dans la solution, le sel subsiste avec les molécules d'eau qui font partie intégrante de sa molécule cristallisée*, considérée à la même température que la solution. »

(¹) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXVI, p. 690.

(²) *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*, 1888, p. 61.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau procédé de préparation du chlorure plombico-ammoniacal.* Note de MM. **A. Seyewetz** et **P. Trawitz**, présentée par M. H. Moissan.

« Nous avons montré l'intérêt que présente le chlorure plombico-ammoniacal pour la chloruration des carbures aromatiques ([1]).

» Nikoljukin a le premier isolé ce composé à l'état solide. Il faisait digérer en tubes scellés, pendant plusieurs jours, le peroxyde de plomb avec l'acide chlorhydrique; puis, après dissolution, ajoutait au chlorure plombique ainsi formé une solution concentrée et froide de chlorure d'ammonium.

» Classen et Zahorsky ([2]) ont obtenu de meilleurs résultats en faisant digérer pendant 30 à 40 heures le chlore liquide avec le chlorure plombeux en suspension dans l'acide chlorhydrique refroidi extérieurement par la glace, puis en ajoutant à la dissolution de chlorure plombique formé du chlorhydrate d'ammoniaque.

» Le procédé de préparation le plus pratique jusqu'ici et donnant les meilleurs résultats était celui indiqué par Friedrich ([3]). Il consiste à faire passer un courant de chlore sur du chlorure de plomb $PbCl^2$ en suspension dans l'acide chlorhydrique, puis à ajouter au chlorure plombique ainsi formé la quantité théorique de chlorure d'ammonium en solution aqueuse à 10 pour 100. Il se précipite immédiatement un composé cristallisé jaune répondant à la formule $PbCl^4, 2(AzH^4Cl)$. Le rendement en produit pur n'est que de 63 pour 100 de la théorie. Cette méthode est longue, elle nécessite un courant de chlore et ce gaz n'est absorbé qu'incomplètement et assez lentement par la solution chlorhydrique de chlorure de plomb.

» Nous avons pu, dans cette réaction, remplacer l'action d'un courant de chlore par celle du chlore naissant obtenu au moyen d'un composé peroxygéné, le persulfate d'ammoniaque, et l'acide chlorhydrique. D'autre part, nous avons supprimé l'addition de chlorure d'ammonium, l'ammoniaque du persulfate servant à former le chlorure d'ammonium nécessaire à la production du sel double.

» Les réactions que nous avons mises en œuvre peuvent être expliquées par les

---

([1]) *Comptes rendus,* décembre 1902 et février 1903 et *Journ. d. russ. phys. chem. Ges.*, 1885 (207); *Berichte d. d. ch. Gesel.*, 188 k, 370.

([2]) *Zeitschrift für anorganische Chemie,* t. IV, 1893, p. 102.

([3]) *Monatshefte für Chemie,* t. XIV, 1893, p. 505. *Sitzungsberichte der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaft.*, 1889 (101).

équations suivantes :

$$\text{(1)}\quad \begin{matrix} SO^2 \begin{cases} O - AzH^4 \\ O \end{cases} \\ \vert \\ SO^2 \begin{cases} O \\ O - AzH^4 \end{cases} \end{matrix} + 4HCl = 2(AzH^4Cl) + 2SO^4A^2 + Cl^2,$$

$$\text{(2)}\quad PbCl^2 + 2Cl + 2AzH^4Cl + 2SO^4H^2 = PbCl^4 2(AzH^4Cl) + 2SO^4H^2.$$

» Ou en réunissant ces deux équations :

$$\text{(3)}\quad S^2O^8(AzH^4)^2 + 4HCl + PbCl^2 = PbCl^4 2(AzH^4Cl) + 2SO^4H^2.$$

» On remarquera que le persulfate se trouve juste en quantité suffisante pour produire à la fois le chlore et le chlorure d'ammonium nécessaires à la réaction.

» Notre procédé consiste à mettre en suspension, dans un flacon bouché, du chlorure de plomb avec quatre fois la quantité théorique d'acide chlorhydrique correspondant à l'équation précédente (3); puis à ajouter à la température ordinaire, par portions de 15g à 20g environ, le persulfate d'ammoniaque en poudre. La température s'élève peu à peu, il faut éviter qu'elle ne dépasse 30°. On emploie la quantité théorique de persulfate d'ammoniaque. Après chaque addition de persulfate, on a soin d'agiter afin de faciliter la dissolution du chlorure plombeux au fur et à mesure de la précipitation du chlorure plombico-ammoniacal. Ce dernier précipite au fur et à mesure de sa formation. La réaction est terminée lorsqu'en prélevant un échantillon du produit solide, ce dernier est entièrement soluble dans une petite quantité d'eau.

» La transformation du chlorure de plomb est très rapide. En opérant avec 125g de chlorure $PbCl^2$, 500cm³ d'acide chlorhydrique et 130g de persulfate, la transformation totale a duré environ 2 heures,

» Le produit obtenu dans ces conditions, après avoir été essoré à la trompe, puis séché sur brique en plâtre, ne renferme que des traces d'acide sulfurique qu'on peut éliminer en le lavant avec un peu d'acide chlorhydrique. Le produit essoré, séché vers 60°, est très pur; il possède toutes les propriétés du composé $PbCl^4, 2(AzH^4Cl)$.

» Nous avons obtenu avec ce procédé un rendement en $PbCl^4 + 2AzH^4Cl$ sensiblement théorique, tandis que le rendement donné par la méthode de Friedrich n'est que de 63° pour 100 de la théorie.

» Ce procédé est d'une facile exécution et permet de préparer rapidement de très grandes quantités de chlorure plombico-ammoniacal.

» *Emploi du sulfate de plomb.* — Nous avons reconnu que, dans la préparation précédente, il n'était pas indispensable d'employer le chlorure de plomb et que le sulfate de plomb conduisait aux mêmes résultats pourvu seulement que l'on double la quantité d'acide chlorhydrique. On peut supposer que la réaction a bien, d'après l'équation suivante,

$$SO^4Pb + 6HCl + S^2O^8Am^2 = PbCl^4, 2AzH^4Cl + 3SO^4H^2.$$

» On obtient également, dans ce cas, sensiblement la quantité théorique de sel plombique. Nous nous proposons d'appliquer ce procédé à la préparation du bromure et de l'iodure plombico-ammoniacal. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Combinaisons diaminoéthéniques du cadmium.* Note de M. **Ph. Barbier**, présentée par M. H. Moissan.

« Les combinaisons salines du cadmium s'unissent au diaminoéthène (éthylènediamine) et donnent des combinaisons parfaitement définies et qui n'ont pas encore été signalées. Dans cette Note, je ne mentionnerai que la partie de mes recherches relative aux iodures diaminoéthéniques du cadmium.

» Quand on ajoute goutte à goutte à une dissolution aqueuse moyennement concentrée d'iodure de cadmium une dissolution concentrée d'hydrate de diaminoéthène $C^2H^4(AzH^2)^2H^2O$, on observe la formation d'un précipité blanc qui se redissout complètement par l'addition d'un excès de réactif. La liqueur claire, filtrée et abandonnée à elle-même, laisse déposer de belles aiguilles transparentes ayant la forme de prismes à base carrée, répondant à formule $CdI^2, 4C^2H^4(AzH^2)^2$.

» Cette combinaison, que je désignerai sous le nom d'*iodure de tétradiaminoéthène cadmium,* n'est stable que dans le milieu où elle prend naissance; en effet, lorsqu'on la traite par l'eau froide, on voit les aiguilles transparentes devenir opaques et se résoudre en une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau froide.

» Si l'on chauffe légèrement, cette poudre se dissout et, par refroidissement, la solution laisse déposer de gros cristaux de forme octaédrique, durs et brillants, qui possèdent la formule $2CdI^2, 4C^2H^4(AzH^2)^2$. C'est l'iodure de tétradiaminoéthène de cadmium.

» Ce nouvel iodure, beaucoup plus stable que l'iodure monocadmique décrit ci-dessus, se décompose néanmoins lentement sous l'influence de l'eau bouillante, en perdant du diaminoéthène et en donnant deux autres iodures que l'on retrouve dans les eaux mères provenant des cristallisations répétées de l'iodure de tétradiaminoéthène-dicadmium.

» Par concentration de ces eaux mères, il se dépose de longues aiguilles blanches, opaques, d'un corps répondant à la formule $2CdI^2, 3C^2H^4(AzH^2)^2$, et qui constitue l'iodure de tridiaminoéthène-dicadmium.

» Enfin, en concentrant davantage, on obtient des cristaux blancs, opaques, affectant la forme de tétraèdres et possédant la même composition que l'iodure de tétradiaminoéthène-dicadmium, dont ils diffèrent cependant par la forme cristalline et par la solubilité.

» Ces deux combinaisons sont isomériques ou polymériques; il m'est

impossible de trancher la question, car je n'ai pas pu déterminer la grandeur moléculaire de ces corps. Cependant, comme tous ces iodures dérivent du premier par perte progressive de diaminoéthène, j'admettrai pour ce dernier la formule $CdI^2, 2C^2H^4(AzH^2)^2$, qui est celle de l'iodure de bidiaminoéthène-cadmium. J'étudie comparativement l'action du diaminoéthène sur l'iodure de zinc. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouveaux dérivés des éthers acylcyanacétiques.* Note de M. Ch. Schmitt, présentée par M. A. Haller.

« En faisant réagir les iodures alcooliques sur les sels d'argent des éthers acylcyanacétiques M. A. Haller (1), puis MM. A. Haller et G. Blanc (2) ont obtenu des dérivés auxquels on peut attribuer soit la formule méthilénique (I) soit la formule énolique (II) :

$$\underset{\text{(I)}}{CH^3CO - \overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle CAz}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - COOC^2H^5} \qquad \underset{\text{(II)}}{\begin{matrix} CH^3 - C - O - R \\ \Vert \\ CAz - C - COOC^2H^5 \end{matrix}}$$

» L'ammoniaque donnant naissance à des dérivés aminés de formule $\begin{matrix} R - C - AzH^2 \\ \Vert \\ CAz - C - COOC^2H^5 \end{matrix}$, MM. Haller et Blanc considèrent ces corps comme des composés énoliques.

» L'action des chlorures d'acides sur les mêmes sels nous a conduit à des composés analogues, pour lesquels la formule énolique s'impose également. En effet, si pour l'acétylbenzoylcyanacétate de méthyle nous adoptons la formule dicétonique

$$\begin{matrix} CH^3 - CO & & COC^6H^5 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C & \\ & \diagup \; \diagdown & \\ CAz & & COOCH^3 \end{matrix}$$

nous devrions avoir un seul et même corps, que nous partions du benzoylcyanacétate de méthyle argentique et du chlorure d'acétyle ou de l'acétylcyanacétate de méthyle argentique et du chlorure de benzoyle. Or, comme on le verra plus loin, nous obtenons dans le premier cas le β-phényl

(1) A. Haller, *Comptes rendus*, t. CXXI, 1900, p. 1221.

(2) A. Haller et G. Blanc, *Ibid.*, p. 1591.

β-acétoxy α-cyanacrylate de méthyle F. 89° (I), et dans le second le β-méthyl β-benzoyloxy α-cyanacrylate de méthyle F. 61°, 5 (II) :

$$\begin{array}{c} C^6H^5-C-O-CO-CH^3 \\ \| \\ CAz-C-COOCH^3 \\ (I) \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3-C-O-COC^6H^5 \\ \| \\ CAz-C-COOCH^3 \\ (II) \end{array}$$

» Cela est, du reste, conforme à la loi de Claisen; l'introduction de radicaux négatifs favorise l'énolisation.

» Nos dérivés acylés diffèrent des dérivés alcoylés de MM. Haller et Blanc par leur manière de se conduire vis-à-vis de l'ammoniaque. Les dérivés alcoylés donnent intégralement l'amine correspondant au composé cyané dont on est parti; les dérivés acylés donnent en outre et surtout le sel ammoniacal. Ils réagissent sous les deux formes méthinique et énolique.

» A

$$\begin{array}{c} C^6H^5CO \\ CAz \end{array} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{array}{c} COCH^3 \\ COOCH^3 \end{array} \quad \text{correspond} \quad \begin{array}{c} C^6H^5CO \\ CAz \end{array} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{array}{c} AzH^4 \\ COOCH^3 \end{array}$$

et à

$$\begin{array}{c} C^6H^5C-O-COCH^3 \\ \| \\ CAz-C-COOCH^3 \end{array} \quad \text{correspond} \quad \begin{array}{c} C^6H^5-C-AzH^2 \\ \| \\ CAz-C-COOCH^3 \end{array}.$$

» Les corps que nous avons obtenus cristallisés jusqu'à présent sont : le β-*phényl* β-*acétoxy* α-*cyanacrylate de méthyle* : $\begin{array}{c} C^6H^5-C-O-COCH^3 \\ \| \\ CAz-C-COOCH^3 \end{array}$ préparé par action de CH^3COCl sur $C^6H^5-C-OAg=CCAz-COOCH^3$. — Beaux cristaux clinorhombiques F. 89°. — Très solubles dans le chloroforme, l'acétone, l'alcool, moins solubles dans l'éther, la benzine, très peu solubles dans le toluène, insolubles dans la ligroïne.

» Cet éther est très rapidement saponifié par l'eau à l'ébullition, par les alcalis et les acides. On obtient, à la condition de ne pas prolonger trop longtemps l'action de ces réactifs, de l'acide acétique et l'éther benzoylcyanacétique F. 74°.

$$\begin{array}{c} C^6H^5-C-O-COCH^3 \\ \| \\ CAz-C-COOCH^3 \end{array} + H^2O = \begin{array}{c} C^6H^5-C-OH \\ \| \\ CAz-C-COOCH^3 \end{array} + CH^3COOH.$$

» Si on l'abandonne au contact d'une solution aqueuse de potasse jusqu'à dissolution complète, ce qui demande une quinzaine de jours, on trouve, à la place du benzoylcyanacétate de méthyle, ses produits de décomposition sous l'action de l'eau, c'est-à-dire de la cyanacétophénone, de l'acide benzoïque et de l'acide acétique (¹).

» L'ammoniaque se conduit de la même façon, qu'on l'emploie en solution aqueuse ou méthylique, ou sous forme de gaz bien sec réagissant sur le corps en solution éthérée ou chloroformique. A côté de faibles quantités de dérivés amidés F. 181°-182° et de formule $\begin{array}{c} C^6H^5-C-AzH^2 \\ \| \\ CAz-C-COOCH^3 \end{array}$ très soluble dans l'alcool, l'acétone, le chloro-

(¹) A. Haller, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XLVIII, p. 23.

forme, peu soluble dans l'eau et dans l'éther; on obtient surtout le sel ammoniacal de l'éther benzoylcyanacétique $\begin{array}{l} C^6H^5 - CO\,Az\,H^4 \\ C\,Az - C - CO\,O\,CH^3 \end{array}$;

le β-*méthyl* β-*benzoyloxy* α-*cyanacrylate de méthyle* : $\begin{array}{l} CH^3 - CO - CO\,C^6H^5 \\ C\,Az - C - CO\,O\,CH^3 \end{array}$ obtenu par action de $C^6H^5CO\,Cl$ sur $CH^3CO\,Ag = C\,C\,Az\,CO\,O\,CH^3$.

» Petites aiguilles fines F. 61°,5 et donnant par les réactifs hydratants : l'acétylcyanacétate de méthyle F. 46°,5 et de l'acide benzoïque et par l'ammoniaque l'amidoacétylcyanacétate de méthyle F. 181°,5 déjà décrit par Held [1] et obtenu par M. A. Haller au moyen de son dérivé acylalcoylé et en grande quantité le sel ammoniacal de l'éther acétylcyanacétique.

» β-*phenyl* β-*benzoyloxy* α-*cyanacrylate de méthyle* : $\begin{array}{l} C^6H^5 - C - OCO\,C^6H^5 \\ C\,Az - C - COOCH^3 \end{array}$. — Belles tables clinorhombiques F. 83°.

» β-*phényl* β-*benzoyloxy* α-*cyanacrylate d'éthyle* : $\begin{array}{l} C^6H^5 - C - OCO\,C^6H^5 \\ C\,Az - C - COO\,C^2H^5 \end{array}$. — F. 78°-79°.

» Nous avons en outre préparé quelques composés alcoylés de la série de ceux de MM. Haller et Blanc; ce sont :

» Le β-*phényl* α-*méthoxy* α-*cyanacrylate de méthyle* : $\begin{array}{l} C^6H^5 - C - O\,CH^3 \\ C\,Az - C - COO\,CH^3 \end{array}$. — F. 127°-128°.

» Le β-*phényl* β-*méthoxy* α-*cyanacrylate d'éthyle* : $\begin{array}{l} C^9H^5 - C - O\,CH^3 \\ C\,Az - C^4 - COO\,C^2H^5 \end{array}$. — F. 101°5.

» Le β-*phényl* β-*propyloxy* α-*cyanacrylate de méthyle* : $\begin{array}{l} C^6H^5 - C - OC^3H^7 \\ C\,Az - C - COO\,CH^3 \end{array}$. — F. 84°,

» Qui donnent avec un rendement quantitatif les dérivés amidés suivants :

» $\begin{array}{l} C^6H^5 - C - Az\,H^2 \\ C\,Az - C - COO\,CH^3 \end{array}$: *Amidobenzoylcyanacétate de méthyle.* — F. 181°-182°.

» $\begin{array}{l} C^6H^5 - C - Az\,H^2 \\ C\,Az - C - COO\,C^2H^5 \end{array}$: *Amidobenzoylcyanacétate de méthyle.* — F. 125°.

Déjà obtenu par M. Haller.

» $\begin{array}{l} C^6H^5 - C - Az\,H\,C^2H^5 \\ C\,Az - C - COO\,CH^3 \end{array}$: *Ethylamidobenzoylcyanacétate de méthyle.* — F. 123°.

» Nous poursuivons l'étude de ces corps, de leurs homologues et de leurs dérivés. »

---

(1) Held, *Thèse Fac. des Sc. Paris*, 1888.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthylation et condensation du glutaconate d'éthyle.* Note de M. **E.-E. Blaise**, présentée par M. A. Haller.

« Dans une précédente Communication, j'ai montré qu'en réduisant par l'acide iodhydrique l'acide diméthylglutaconique préparé par méthylation de l'éther glutaconique, il se forme de l'acide 2-4-diméthylglutarique maléinoïde. Ayant trouvé dans la réduction de l'éther acétonedicarbonique, puis la déshydratation de l'acide β-oxyglutarique formé une méthode pratique pour la préparation de quantités notables d'acide glutaconique, j'ai pu reprendre avec précision l'étude de la méthylation de l'éther glutaconique. Les résultats de ces nouvelles recherches qui confirment d'ailleurs ceux que j'ai obtenus antérieurement, m'obligent cependant à modifier mes conclusions. En effet, si l'acide diméthylglutaconique de méthylation donne, par réduction, l'acide diméthylglutarique 2-4 maléinoïde, ce n'est pas par suite de la transposition d'un groupe méthyle, mais bien parce qu'il renferme de l'acide diméthylglutaconique 2-4.

» La méthylation du glutaconate d'éthyle dans les conditions où elle est le plus simple, c'est-à-dire à 0°, comme je l'ai précédemment indiqué, fournit un éther diméthylglutaconique bouillant à 130° sous 14^{mm} et dont la saponification conduit à un acide brut solide. Cet acide est, en réalité, un mélange, et les proportions des acides isomères qui le constituent varient d'ailleurs d'une opération à l'autre sans qu'il soit possible d'indiquer les raisons précises de ces variations. Dans le cas général, on peut isoler de ce mélange les acides diméthylglutaconique 2-2 cis- et trans-, et l'acide diméthylglutaconique 2-4, fusible à 147°. La majeure partie de l'acide 2-2-diméthylglutaconique trans-, moins soluble, peut être séparée par cristallisations successives dans l'eau bouillante. On obtient ainsi un acide fusible à 163° et identique à celui que M. Perkin a obtenu en déshydratant l'acide 2-2-diméthyl-β-oxyglutarique (W.-H. Perkin et A.-E. Smith, *Chem. Soc.*, t. LXXXIII, p. 8). Le reste de l'acide trans-, l'acide cis- et l'acide 2-4-diméthylglutaconique ne peuvent être isolés que par évaporation spontanée de leur solution aqueuse saturée à la température ordinaire, et triage mécanique des cristaux qui se déposent. L'acide cis- fond à 134°-135° et l'acide diméthylé 2-4, à 147°. Le premier est identique à l'acide cis-, obtenu par M. Perkin, car il donne un bromure fusible à 152° et un acide phénylamidé qui fond à 162°. Le second, d'autre part, est identique à l'acide 2-4-dimé-

thylglutaconique préparé par M. Reformatsky (*Centralblatt*, t. II, 1898, p. 866), c'est aussi le plus abondant.

» Il est intéressant de constater que l'acide glutaconique, dont la molécule est dissymétrique, peut se méthyler symétriquement. J'ai d'ailleurs vérifié que l'éther glutaconique ne possède que deux atomes d'hydrogène acides; il ne fournit, en effet, dans aucune condition de dérivé triméthylé.

» Lorsqu'on rectifie l'éther diméthylglutaconique brut, on obtient un résidu liquide qui bout avec légère décomposition à 224°-226°, sous 15mm. D'autre part, la solution aqueuse de l'iodure alcalin qui prend naissance dans la méthylation, acidifiée par l'acide sulfurique, laisse déposer une huile qui se prend rapidement en une masse solide. Ces deux corps, qui ne se forment qu'en très petite quantité quand on effectue la méthylation à froid, sont, au contraire, les produits principaux de la réaction, lorsqu'on opère à chaud, comme l'a fait M. Henrich. (*Monatshefte*, t. XX, p. 556). Pour établir leur constitution, j'ai été amené à étudier l'action de l'éthylate de sodium sur le glutaconate d'éthyle.

» Lorsqu'on chauffe, pendant une demi-heure, au bain-marie, 2 molécules d'éther glutaconique avec de l'alcool absolu renfermant 1 atome de sodium, le produit de la réaction, qui possède une belle fluorescence verte, se prend en une masse solide qu'on purifie par recristallisation dans l'éther de pétrole, quand on le verse dans l'acide chlorhydrique très étendu.

» Le corps ainsi obtenu fond à 77°-78°. Sa solution alcoolique est colorée en bleu par le perchlorure de fer. Il est soluble dans les carbonates alcalins et surtout dans les alcalis caustiques; titré dans l'alcool absolu, il se comporte comme monobasique. Il donne une phénylhydrazone fusible à 126°-127° et sa saponification par les acides minéraux s'effectue avec dégagement d'acide carbonique. Toutes ces réactions le caractérisent donc comme un éther β-cétonique. Comme il répond d'ailleurs à la formule $C^{16}H^{22}O^7$, il doit constituer le glutaconylglutaconate d'éthyle

$$C^2H^5 - O.CO - C^3H^4 - CO - CH(CO^2C^2H^5) - CH = CH - CO.O.C^2H^5.$$

» Ce produit est identique au corps solide qui se forme dans la méthylation de l'éther glutaconique.

» La saponification du glutaconylglutaconate d'éthyle par les acides minéraux donne un acide monobasique : $C^8H^{12}O^4$. Cet acide perd très facilement une molécule d'eau et fond, anhydre, à 66°. Il ne donne pas de semicarbazone. La saponification par les alcalis, à froid, fournit le glutaconylglutaconate diéthylique, fusible à 98°-99°, et qui, colorable encore en bleu par le perchlorure de fer, doit posséder la fonction β-cétonique. Ce di-éther répond donc à l'une des formules suivantes

$$CO^2H - C^3H^4 - CO - CH(CO^2C^2H^5) - CH = CH - CO^2C^2H^5,$$
$$CO^2C^2H^5 - C^3H^4 - CO - CH(CO^2C^2H^5) - CH = CH - CO^2H.$$

» Ce corps, titré en solution dans l'alcool absolu, se comporte comme bibasique.

» Enfin, lorsque l'on effectue la saponification du glutaconylglutaconate d'éthyle par les alcalis, à chaud, sans trop la prolonger, on obtient le glutaconylglutaconate monoéthylique. Ce corps, chauffé lentement, fond vers 178°, mais il fond en réalité à 218°-220°, en se décomposant. Sa solution alcoolique est colorée en bleu vert par le perchlorure de fer, et il se comporte comme tribasique, lorsqu'on le titre en solution dans l'alcool absolu. Sa formule doit donc être la suivante

$$CO^2H - C^3H^4 - CO - CH(CO^2C^2H^5) - CH = CH - CO^2H.$$

» C'est sans doute là le produit insoluble dans le toluène qu'a obtenu M. Henrich.

» Quant au produit liquide qui prend également naissance dans la méthylation, il constitue très probablement le méthylglutaconylglutaconate d'éthyle. En effet, ce corps ne colore plus le perchlorure de fer, il est insoluble dans les alcalis et se comporte, par conséquent, comme un éther β-cétonique disubstitué en α. On peut, d'ailleurs, l'obtenir par méthylation du glutaconylglutaconate d'éthyle. Il donne une phénylhydrazone liquide.

» Les recherches précédentes montrent combien est complexe la méthylation du glutaconate d'éthyle. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le tétraphénylbutanediol et ses produits de déshydratation.* Note de M. **Amand Valeur.**

« J'ai montré antérieurement (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 833) que les dérivés organo-magnésiens de la forme $Mg\langle{}^{R}_{X}$ (R étant un radical alcoolique) réagissent sur les éthers-sels des acides bibasiques en donnant naissance à des glycols bitertiaires.

» J'ai repris l'étude de cette réaction avec le bromure de phénylmagnésium C^6H^5MgBr de MM. Tissier et Grignard (*Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 1182).

» J'ai constaté d'abord que, dans toutes les réactions où l'on met en œuvre ce composé, il se forme toujours une certaine quantité de diphényle $C^6H^5 - C^6H^5$, par suite d'une réaction secondaire analogue à celle que MM. Tissier et Grignard (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 835) et Blaise (*Comptes rendus,* t. CXXXII, p. 839) ont signalée pour les composés de la série grasse.

» L'action de C^6H^5MgBr sur l'oxalate de méthyle m'a fourni la benzopinacone $(C^6H^5)^2C(OH) - C(OH)(C^6H^5)^2$. Le même réactif transforme le succinate d'éthyle en un composé $C^{28}H^{26}O^2$, fusible à 208°, cristallisant dans l'acétone en retenant une molécule de ce solvant, et qui doit être nécessairement considéré comme le tétraphé-

nylbutanediol

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\underset{\substack{|\\OH}}{C} - CH^2 - CH^2 - \underset{\substack{|\\OH}}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5. \end{matrix}$$

» Par simple action de l'acide acétique bouillant, ce glycol perd une molécule d'eau, en donnant naissance à un anhydride fusible à 182° et répondant à la formule $C^{28}H^{24}O$; enfin, si l'on chauffe le glycol ou son anhydride avec de l'acide acétique additionné de $\frac{1}{10}$ d'acide chlorhydrique ou de $\frac{1}{15}$ d'acide sulfurique, une seconde molécule d'eau est éliminée, et l'on obtient un hydrocarbure $C^{28}H^{22}$ cristallisant dans l'acide acétique en un feutrage de longues aiguilles à reflet violacé, fusible à 202°. Ce carbure doit être considéré comme étant le tétraphénylbutadiène

$$(C^6H^5)^2C = CH - CH = C(C^6H^5)^2;$$

en effet, l'oxydation par le permanganate acide, ou mieux par l'acide chromique en solution acétique, le scinde en anhydride carbonique et benzo-phénone

$$C^6H^5 - CO - C^6H^5;$$

d'autre part la réduction par le sodium et l'alcool amylique bouillant le transforme en un carbure $C^{28}H^{26}$ fondant à 121°, le tétraphénylbutane :

$$(C^6H^5)^2CH - CH^2 - CH^2 - CH(C^6H^5)^2$$

» Bien que possédant deux doubles liaisons, le tétraphénylbutadiène ne fixe cependant pas le brome par addition, semblable en cela au tétraphényléthylène

$$(C^6H^5)^2C = C(C^6H^5)^2.$$

» Le tétraphénylbutanediol $(C^6H^5)^2C(OH) - CH^2 - CH^2 - C(OH)(C^6H^5)^2$ donnant naissance par perte de 2^{mol} d'eau au tétraphénylbutadiène

$$(C^6H^5)^2C = CH - CH = C(C^6H^5)^2,$$

il semble que l'anhydride fusible à 182°, dérivant de ce même glycol par perte de 1^{mol} d'eau, doive être considéré comme un tétraphénylbutèneol

$$(C^6H^5)^2\underset{\substack{|\\OH}}{C} - CH^2 - CH = C(C^6H^5)^2.$$

Il n'en est rien. Ce composé se comporte, en effet, comme saturé ; il est difficilement oxydable et, d'autre part, l'action du sodium dans l'alcool amylique bouillant le laisse inaltéré.

» Ces faits s'interprètent facilement, en admettant que la première déshydratation se produit entre les deux fonctions alcool tertiaire, en don-

nant naissance au tétraphényltétrahydrofurfurane

$$\begin{array}{ccc} & CH^2 - CH^2 & \\ & | \qquad\quad | & \\ C^6H^5 \diagdown & & \diagup C^6H^5 \\ \qquad C & & C \qquad \\ C^6H^5 \diagup & \diagdown \quad \diagup & \diagdown C^6H^5 \\ & O & \end{array}$$

» Ce noyau s'ouvrirait par l'action de l'acide chlorhydrique en solution acétique avec formation d'un alcool chloré instable

$$(C^6H^5)^2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}(C^6H^5)^2$$

qui, par perte de HCl et de H^2O, donnerait naissance au tétraphénylbutadiène $(C^6H^5)^2C = CH - CH = C(C^6H^5)^2$. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *De la distribution dans l'organisme et de l'élimination de l'arsenic médicamenteux à l'état de méthylarsinate de soude.* Note de M. **A. Mouneyrat.** (Extrait.)

« J'ai eu l'occasion de signaler, l'an dernier, le mode d'élimination urinaire du méthylarsinate de soude, ainsi que sa distribution dans l'organisme. J'ai, depuis, complété mes recherches en les répétant un plus grand nombre de fois.

» Et d'abord, comme je détruisais mes matières organiques par la méthode de M. Armand Gautier (acide azotique + acide sulfurique), j'ai dû vérifier préalablement que le méthylarsinate de soude était oxydé par ce mélange d'acides.

» Je suis arrivé à cette conclusion, que l'arsenic, introduit dans l'organisme à l'état de méthylarsinate disodique, ne s'accumule dans aucun organe : ceux-ci en renferment des quantiités variables, mais toujours faibles. On est conduit à les ranger, au point de vue de leur teneur décroissante en arsenic, dans l'ordre suivant :

» Peau et poils, poumons, globules sanguins, muscles, plasma sanguin, cerveau, foie, rein, rate, bile.

» Quant au mode d'élimination urinaire, des expériences faites sur

moi-même m'ont conduit à cette conclusion que, quelle que soit la dose d'arsenic absorbé (dose non toxique bien entendu) à l'état de méthylarsinate de soude, il y a un maximum d'élimination dans les quatre ou cinq premières heures qui suivent l'ingestion; puis, à partir de ce moment, l'excrétion, pour un même laps de temps, va progressivement en diminuant. Au bout de 24 heures, les $\frac{3}{5}$ du produit environ sont éliminés. On retrouve encore de l'arsenic le trentième jour qui suit l'absorption.

» *En résumé*, il résulte de mes expériences que le méthylarsinate de soude n'a pas de tendance à s'emmagasiner dans les organes et que, quelle que soit la dose absorbée, l'organisme n'en retient qu'une quantité très faible, laquelle ne s'élimine complètement qu'au bout du trentième jour qui suit l'ingestion. »

HISTOLOGIE. — *Sur les transformations et les végétations épithéliales que provoquent les lésions mécaniques des tissus sous-cutanés* (1). Note de M. **Éd. Retterer**, présentée par M. Lannelongue.

« Parallèlement à la peau du métatarse, j'ai étudié d'autres régions cutanées, ainsi que certaines membranes muqueuses, après les avoir modifiées par l'expérimentation, selon la méthode que j'ai décrite dans une Note antérieure (2).

» C'est sur la région périnéo-vaginale du cobaye que j'ai appliqué le procédé, en séparant, par décollement, la peau du périnée d'une part, la muqueuse vaginale, de l'autre, des tissus sous-jacents. Les décollements, répétés de 3 jours en 3 jours, déterminent ici de la tuméfaction, de la rougeur et augmentent la sensibilité des parties; ils y entretiennent ainsi un processus phlegmasique chronique.

» Voici, en deux mots, la structure de la région sur l'animal normal : la peau périnéale possède un derme papillaire (papilles hautes de $0^{mm},5$); l'épiderme, qui est corné, est épais de 140^{μ} à 200^{μ}. Cette peau est riche en follicules pileux et en glandes sébacées. A partir du bord libre de la cloison périnéo-vaginale, les follicules pileux et les glandes sébacées disparaissent, mais, sur une étendue de 1^{mm} environ, le derme est papillaire et est revêtu d'un épithélium pavimenteux stratifié, épais de 140^{μ}. A cette *zone de transition* fait suite la muqueuse vaginale, dont le segment distal (long de 1^{cm} environ) possède un chorion lisse, revêtu d'un épithélium, qui, à peine épais de $0^{mm},02$ à $0^{mm},05$, est composé de quelques assises de cellules nucléées aplaties selon la surface de la muqueuse.

(1) Cette Note a été présentée dans la séance du 9 mars 1903.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 511.

» *Résultats expérimentaux.* — Dès les premiers décollements, l'épithélium réagit énergiquement contre l'irritation consécutive à la lésion mécanique ou à la nécrose du tissu conjonctif : les premiers phénomènes que l'on observe consistent dans l'hypernutrition, la prolifération et l'hypertrophie des cellules épithéliales telles que je les ai décrites en détail dans la Note sus-mentionnée. Les modifications de l'épithélium vaginal sont plus accentuées que celles de l'épiderme : après s'être hypertrophiées, les cellules épithéliales du vagin acquièrent un cytoplasma qui se différencie en réticulum chromophile et en substance *muqueuse*, contenue dans les mailles du réticulum. Le revêtement du segment distal du vagin devient peu à peu muqueux jusqu'à la zone de transition. Il suffit d'un ou de deux décollements pour voir l'épithélium de revêtement devenir le point de départ de végétations épithéliales qui se ramifient et poussent dans la profondeur (voir plus loin).

» Entre les vingtième et trentième jour (sixième à neuvième décollement), l'épiderme atteint déjà une épaisseur de $0^{mm},6$ dans les zones périnéale et de transition; les assises de cellules muqueuses du vagin augmentent dans les mêmes proportions.

» Dans la zone de transition, les végétations épithéliales arrivent à acquérir des dimensions de plusieurs millimètres, et leur centre montre des agglomérations de cellules tassées concentriquement comme les écailles d'un oignon (*globes épidermiques*). Nombre de ces cellules centrales dégénèrent, de façon à présenter avec un noyau chromatique, un gros corps cellulaire, clair, peu colorable, et à s'entourer d'une membrane à contour net; elles rappellent, en un mot, par leur forme, certains sporozoaires avec lesquels on pourrait les confondre.

» Sur les cobayes opérés 13 fois en 37 jours, l'épaississement de l'épiderme, des follicules pileux et des glandes sébacées est plus prononcé encore. Les végétations épithéliales qui partent du revêtement épithélial de la zone de transition ont augmenté de nombre et de volume. La muqueuse vaginale en présente également, les unes formées de cellules muqueuses, les autres d'épithélium pavimenteux stratifié, avec des globes épidermiques en leur centre.

» Les végétations épithéliales offrent, dans leur évolution, plusieurs caractères qu'on observe dans le développement de divers organes (amygdales, sabot) : 1° *à leur périphérie,* la couche basilaire, très épaisse, est composée d'un cytoplasma commun à nombreux noyaux. C'est de cette couche que partent les bourgeons secondaires qui, à leur début, sont uniquement constitués par du cytoplasma multinucléé (*néoformations atypiques* des auteurs); 2° *dans leur partie moyenne,* les végétations sont formées de cellules malpighiennes à réticulum chromophile et anastomosé entre cellules voisines; 3° *au centre,* les végétations montrent de nombreux globes épidermiques.

» Quant au *revêtement épithélial du vagin,* il est devenu épais de $0^{mm},2$; ses couches profondes se sont en partie transformées en tissu conjonctif, c'est-à-dire en *papilles.* Au corps réticulé de Malpighi fait suite, vers la lumière du vagin, une lame *cornée* de $0^{mm},04$, qui s'est développée entre lui et la couche de cellules muqueuses que nous avons signalée plus haut. L'épaisseur de la couche muqueuse, sus-jacente à la lame cornée, varie entre $0^{mm},1$ et $0^{mm},2$.

» La transformation *cornée* des cellules malpighiennes s'effectue de la façon suivante : le noyau de la cellule malpighienne persiste dans certaines d'entre elles en

restant chromatique; le cytoplasma devient homogène et se kératinise en même temps que les cellules s'aplatissent et se fusionnent en lamelles cornées. Sur de nombreux points, le revêtement de cellules muqueuses se fluidifie et disparaît, tandis que le noyau, avec un mince manteau chromophile, se transforme en leucocyte.

» *En résumé*, la destruction mécanique des tissus dermique et sous-dermique entraîne une phlegmasie chronique, caractérisée essentiellement par l'hypernutrition, l'hyperplasie et l'hypertrophie du revêtement épithélial.

» Si la lésion porte sur le chorion de la muqueuse vaginale, elle modifie la structure du protoplasma épithélial et change l'évolution des cellules épithéliales qui se convertissent en éléments muqueux (*métaplasie* des uns, *métatypie* des autres). Si l'on prolonge l'irritation des tissus sous-dermiques, les cellules malpighiennes se mettent à évoluer dans un sens encore différent : leur protoplasma élabore de la substance cornée (*leucoplasie* des muqueuses).

» Outre ces changements, qui se passent dans le revêtement superficiel, il se développe des végétations épithéliales qui partent de la face profonde de l'épithélium sous la forme de masses pleines ou creuses; en proliférant, ces végétations émettent des bourgeons secondaires qui s'avancent dans la profondeur.

» En un mot, les modifications et les altérations évolutives qu'on produit expérimentalement sur les épithéliums, en agissant sur les tissus souscutanés, créent, chez les animaux, des états organiques et des néoformations qui sont, au point de vue histologique du moins, l'image de nombreux processus morbides et de certains néoplasmes à leur début (leucoplasie, métaplasie, adénomes, hyperplasies papillomateuses, épithéliomas, etc.). »

PALÉONTOLOGIE. — *Le Pteraspis dans l'Ardenne.* Note de M. **Louis Dollo**, présentée par M. Alfred Giard.

« I. Dans la séance du 2 de ce mois, M. J. Gosselet annonçait à l'Académie la découverte de Poissons du genre *Pteraspis*, ou d'un genre voisin, dans le Gedinnien (Dévonien inférieur) de Liévin (Pas-de-Calais). Il disait notamment : « Les *Pteraspis* sont très communs dans le Grès Rouge (Old » Red Sandstone) d'Ecosse et d'Angleterre, mais c'est la première fois qu'on » les trouve dans l'Ardenne ou dans ses prolongements occidentaux ».

» II. A ce propos, il ne sera pas sans intérêt de signaler, ici, que le Musée de Bruxelles a acquis, récemment, de M. C. Malaise, des restes de

Pteraspis provenant précisément du Gedinnien de l'Ardenne; plus exactement, du hameau de Glaireuse, commune de Villance, près de Saint-Hubert, dans la province de Luxembourg.

» III. Il s'agit, entre autres pièces, du bouclier ventral d'une espèce que M. A.-S. Woodward, du British Museum, à qui j'ai soumis nos fossiles, n'a pu identifier, ni avec le *Pteraspis rostrata,* ni avec le *Pteraspis Crouchi,* de la Grande-Bretagne.

» C'est, probablement, le *Pteraspis dunensis* du Dévonien inférieur de l'Eifel.

» IV. Puisque j'ai été amené, par la Communication de M. Gosselet, à entretenir l'Académie des *Ostracodermes* de la Belgique, je désirerais ajouter quelques mots sur un point fondamental de l'organisation des Ostracodermes en général, point au sujet duquel les paléontologistes sont divisés.

» Sont-ce des Vertébrés agnathes ou des Vertébrés gnathostomes? *Agnathes,* déclarent les uns (Cope, Dean, Woodward), car on n'en a jamais trouvé les mâchoires. *Gnathostomes*, soutiennent les autres (Traquair), car les mâchoires étaient cartilagineuses et elles ont disparu par la putréfaction.

» Les premiers, cependant, pourraient bien avoir raison. En effet, non seulement on n'a jamais vu les mâchoires des Ostracodermes, mais on n'a, non plus, jamais constaté, chez eux, la présence de dents d'aucune nature (Traquair). Or, les dents primordiales (écailles placoïdes buccales) sont, phylogéniquement, plus anciennes que les mâchoires (C. Gegenbaur, *Grundriss,* p. 574). Et c'est l'apparition de celles-ci qui a provoqué la spécialisation de celles-là en dents proprement dites. Donc, si les Ostracodermes avaient eu des mâchoires, fût-ce cartilagineuses, on aurait dû rencontrer leurs dents. Ce qui n'est pas, jusqu'à ce jour, malgré le grand nombre d'échantillons examinés. Il semble, dès lors, que les Ostracodermes étaient des Vertébrés agnathes.

» Pour prouver le contraire, il faudrait : ou mettre en évidence les mâchoires elles-mêmes, ou démontrer l'existence de dents différenciées de telle manière qu'on ne puisse pas douter qu'elles aient été portées par des mâchoires.

» Quant à supposer que les Ostracodermes (les plus anciens Vertébrés connus) avaient, déjà, tous, perdu leurs dents, c'est une chose qu'on acceptera difficilement.

» De ce que ces animaux auraient été des Vertébrés agnathes, en

résulte-t-il maintenant qu'ils soient des Cyclostomes? Nullement. D'abord, il y a lieu de distinguer l'Agnathisme primaire et l'Agnathisme secondaire (Huxley, Howes). Et, ensuite, il n'est pas du tout certain que les Ostracodermes fussent monorhiniens (Lankester). Mais ils montrent des affinités avec les Elasmobranches (Traquair). Pourquoi non? Sont-ce, nécessairement, pour cela, des Elasmobranches à dentition dégénérée?

» Et les Ostracodermes les plus primitifs (*Cœlolepidæ*) ne pourraient-ils représenter les ancêtres prégnathostomes (qu'on ne peut éviter d'admettre, dans un passé plus ou moins lointain) des Elasmobranches typiques, comme ils seraient ceux des Ostracodermes très évolués (exemple : *Pteraspidæ*, Traquair)? D'autant plus que les Cladodontes et les Pleuracanthides ne sont pas les formes-souches des autres Chondroptérygiens. Leur structure, de même que leur âge géologique, s'y oppose absolument.

» Je ne prétends pas résoudre, par ces lignes, l'importante et difficile question que j'ai soulevée. Pourtant, je crois qu'il n'est pas possible, en la traitant, de faire abstraction des considérations que je viens de développer. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Augmentation réflexe de sécrétion biliaire par introduction d'acide dans le duodéno-jéjunum.* Note de **M. C. Fleig.**

« L'augmentation de la sécrétion biliaire, que l'on produit par injection intraveineuse de macération acide de muqueuse duodéno-jéjunale, peut aussi, selon les recherches de Enriquez et Hallion, s'obtenir par l'introduction directe d'une solution de HCl dans le duodénum [1]. Les auteurs attirent en même temps l'attention sur l'identité entre les divers phénomènes consécutifs d'une part à l'injection intravasculaire de sécrétine et d'autre part à l'introduction d'acide dans l'intestin.

» Cette identité serait pour eux d'une haute probabilité en faveur d'un mécanisme humoral commun, expliquant à la fois les effets de l'expérience de Pawlow et de l'injection de sécrétine; tout dernièrement ils ont confirmé cette présomption en montrant la présence de la sécrétine dans le sang d'un chien auquel ils injectaient de l'acide dans le duodénum, fait

(1) L'action excitante des acides sur la sécrétion biliaire avait déjà été signalée par Rutherford.

qui concorde bien avec ceux que j'ai publiés récemment sur l'existence de la sécrétine dans le sang veineux d'une anse intestinale contenant de l'acide introduit artificiellement ou venu de l'estomac pendant la digestion physiologique.

» Je me suis alors demandé si le mécanisme humoral était le seul qui intervînt dans cette expérience; si, en d'autres termes, il ne s'y superposait pas une action réflexe, ayant pour point de départ une excitation des terminaisons nerveuses de la muqueuse intestinale par l'acide lui-même.

» Ayant constaté que l'injection d'acide dans le jéjunum produit sur le foie le même effet que celle dans le duodénum, j'ai introduit une solution de HCl à 6 pour 100 dans une anse jéjunale, isolée entre deux ligatures, et dont je détournais le sang veineux et la lymphe, afin d'empêcher la sécrétine ainsi formée de passer dans la circulation générale : l'acide produisait alors sur la sécrétion biliaire son effet habituel, ce qui montre qu'il agit sur elle non seulement par formation de sécrétine, mais aussi par processus réflexe. Pour être bien sûr que le point de départ de ce réflexe résidait dans une excitation de terminaisons nerveuses intestinales par l'acide lui-même, et non par la sécrétine, j'ai refait pour le foie l'expérience que j'avais faite à ce sujet pour le pancréas : l'irrigation d'une anse intestinale à circulation isolée de celle du reste du corps, avec du sang contenant de la sécrétine neutre, m'a montré que celle-ci était incapable d'exciter des terminaisons sensibles de l'anse.

» Une action réflexe de l'acide vis-à-vis de la sécrétion biliaire me paraît ainsi bien démontrée. Quelles sont alors les voies de ce réflexe?

» Après l'extirpation de la moelle (suivie d'une abondante injection de sérum) combinée à la section des cordons thoraciques du sympathique, des vagues et du phrénique droit, on peut encore le provoquer. C'est donc un réflexe périphérique, tout à fait analogue au réflexe acide jéjunal de la sécrétion pancréatique. L'anse intestinale étant fortement liée aux deux bouts, l'influx centripète ne peut gagner le foie par les plexus de la paroi de l'intestin, mais doit suivre les filets nerveux mésentériques, pour se réfléchir au niveau des centres ganglionnaires des plexus mésentériques supérieurs, cœliaque et hépatique, ou peut-être même directement au niveau des ganglions intrahépatiques, sans faire étape dans ceux des autres plexus. Quant à l'influx centrifuge, il peut se propager par l'intermédiaire de fibres de diverses natures, fibres motrices des muscles lisses des canaux biliaires, fibres vaso-motrices ou fibres excito-sécrétoires; en d'autres termes, il est possible de concevoir au sujet de l'effet du réflexe acide trois interprétations différentes : 1° une action d'excrétion; 2° une action vaso-motrice; 3° une action sécrétoire vraie.

» Et d'abord s'agit-il ici d'un phénomène d'excrétion? Les travaux de Gerlach, Variot, Ranvier, Doyon, Dogiel ont montré l'existence, dans les parois de l'arbre biliaire, de plexus nerveux pourvus de ganglions à fonction automotrice pour les muscles lisses de ces parois; il serait dès lors assez naturel de songer à trouver dans ces ganglions les centres d'un réflexe d'excrétion. Mais que l'on se rappelle les recherches de Pawlow, Bruno et Kladnizki, d'où il résulte que les acides, introduits dans l'estomac d'un chien à fistule biliaire avec conservation du sphincter d'Oddi, ne

provoquent pas d'excrétion de bile : on a déjà là un fait permettant de penser, par raison d'analogie, que si le réflexe acide n'a pas d'action sur le sphincter, pourvu cependant de nombreux ganglions, il ne doit pas en avoir non plus sur les autres voies d'excrétion. C'est ce que j'ai vérifié expérimentalement, en constatant que l'injection intra-jéjunale d'acide n'a aucun effet sur les contractions du cholédoque et de la vésicule, que j'enregistrais au moyen d'une méthode un peu différente de celle qu'a préconisée Doyon.

» Sommes-nous alors en présence d'un réflexe vaso-moteur? L'étroit parallélisme bien connu entre les modifications de la vascularisation du foie et celles de la sécrétion biliaire, l'absence de troubles dans les fonctions sécrétoires hépatiques après l'énervation du foie signalée par P. Picard et par Kaufmann, le manque d'expériences montrant l'influence directe du système nerveux sur la cellule hépatique, constitueraient autant de fortes présomptions en faveur d'un tel mécanisme. Je ne crois point néanmoins que ce dernier intervienne, et cela pour deux raisons : 1° à la suite de l'introduction d'acide dans une anse intestinale à circulation isolée de la circulation générale, je n'ai pu constater aucune modification circulatoire révélant une action vaso-motrice sur le foie; 2° après avoir privé cet organe de sa circulation par la ligature rapide de l'aorte au-dessus du diaphragme et de la veine-porte, il m'a été possible d'observer encore un certain effet sur la sécrétion sous l'influence de l'acide (HCl à 7 pour 100).

» L'augmentation du flux de bile, consécutive à l'introduction d'acide dans l'intestin, me semble donc *partiellement* résulter d'un réflexe qui aurait pour voies centripètes les nerfs mésentériques, pour centres les plexus mésentérique supérieur, cœliaque et hépatique, ou simplement les ganglions intra-hépatiques, et pour voies centrifuges des *fibres excito-sécrétoires vraies :* réflexe sécrétoire, et non excrétoire ou vaso-moteur. »

GÉOLOGIE. — *Sur la signification du gisement cénomanien à Ichtyosarcolithes et à faune du Maine de Saint-Laurent près Vachères (Basses-Alpes).* Note de M. **Charles Jacob**, présentée par M. de Lapparent.

« L'étude détaillée d'une faune cénomanienne, déjà reconnue à Saint-Laurent (Basses-Alpes), par M. Kilian, et présentant, avec la faune du Maine, de remarquables analogies, nous amène à modifier les tracés adoptés aujourd'hui comme limites d'extension de la mer cénomanienne dans le sud-est de la France et à déplacer notablement vers l'est la communication admise entre le golfe de la Basse-Provence et la mer des chaînes subalpines [1].

(1) De Lapparent, *Traité de Géologie*, 4e édit., p. 1443, fig. 648.

» En joignant aux dix espèces signalées en 1888 par M. Kilian (¹) celles que nous y avons recueillies récemment, le gisement de Saint-Laurent a fourni la liste suivante :

» *Acanthoceras* gr. de *Mantelli* Sow. sp. *Ac. rhotomagense* Brong. sp. *Turrilites costatus* Lam. *Turritella Guerangeri* d'Orb. *T. sarthensis* Guér. *T. gracilis.* Guér. *T. cenomanensis.* Guér. *T. alternata* Guér. *Cerithium Gallicum* d'Orb. *C. cf. moniliferum* d'Orb. sp. *Nerinella* cf. *Algarbiensis.* Choffat, *Avellana Cassis* d'Orb. *Aporrhais Requieniana* d'Orb. sp. *Voluta elongata* d'Orb. *Exogyra columba* Desh. var. *media. Janira æquicosta* d'Orb. *Vola Fleuriausiana* d'Orb. sp. *Lima* cf. *semisulcata* Nilsson. *Limopsis Guerangeri* d'Orb. sp. *Trigonia crenulata* Lam. *T. sulcataria* Lam. *T. Deslongchampsi* Mun. Ch. *Opis Ligeriensis* d'Orb. *Cardium* cf. *Hillanum.* Sow. *Arcopagia crenulata.* Guér. *Ichtyosarcolithes triangularis* Desm. Un *Ophiure. Cyclolites Guerangeri* Edw. et H. *Trochosmilia?* sp. *Orbitolina concava* Lam. sp.

» Vingt-trois espèces de cette liste sont communes avec le Maine; ce sont : les *Turritelles,* les deux *Cerithes, Avellana Cassis, Voluta elongata, Ex. Columba, Lima semisulcata, Janira æquicosta, Limopsis Guerangeri,* les *Trigonies, Opis Ligeriensis, Arcopagia crenulata, Cardium hillanum, Ichtyosarcolithes tr., Cyclolites Guerangeri, Trochosmilia, Orbitolina concava.*

» Neuf de ces formes : les *Turritelles, Cerith. gallicum, Limopsis Guerangeri, Opis Ligeriensis, Arcopagia crenulata,* n'avaient été rencontrées jusqu'ici que dans le Maine.

» Les *Ichtyosarcolithes* ont été signalés dans les régions méridionales ou parcourues par des courants venant du Midi, en particulier le Maine, les Charentes, l'Aquitaine, les Corbières, les Pyrénées et la basse Provence (²).

» La présence à Saint-Laurent d'une telle faune, en particulier d'*Ichtyosarcolithes*, semble indiquer cette localité, qui appartenait à la mer des chaînes subalpines, comme l'emplacement du débouché dans cette dernière de sa communication avec la basse Provence, à l'époque des sables du Mans.

» On observe, en effet, au nord de notre gisement, la faune de la Craie de Rouen, à caractère septentrional. A l'ouest (chaîne de Lure, Ventoux, bassin d'Uchaux) et à l'est (Basses-Alpes méridionales, Var, Alpes-Maritimes) on a signalé *Ex. Columba,* des *Orbitolines* et les *Trigonies* du Mans, mais nulle part la liste très particulière des espèces de Saint-Laurent et nulle part, en dehors du point unique de Saint-Laurent, les *Ichtyosarcolithes.* On sait en outre qu'au Cénomanien supérieur, à l'ouest, dans le bassin d'Uchaux, se rencontrent de nombreuses intercalations saumâtres à lignites (³).

(¹) Kilian, *Montagne de Lure;* Paris, 1888, p. 298.

(²) Consulter : de Grossouvre, *Rech. sur la Craie sup.,* Paris, 1901.

(³) Voir travaux d'Hébert et Toucas, Leenhardt, W. Kilian et Fallot, résumés dans Fallot, *Terrains crétacés du sud-est de la France,* Paris, 1885.

» Il faut donc admettre l'hypothèse d'*une communication directe par Saint-Laurent*, à l'époque des sables du Mans, entre la basse Provence et la mer des chaînes subalpines; et alors l'analogie devient complète entre les régions occidentales et le sud-est de la France. D'un océan à caprines (en particulier à *Ichtyosarcolithes*), s'étendant des Charentes à la basse Provence, ont émigré vers le nord les *Ichtyosarcolithes* et la faune du Maine, d'une part à Saint-Laurent (Basses-Alpes), à travers notre *détroit*, d'autre part dans la Sarthe par le Poitou. En avant du débouché immédiat de ces deux communications avec la mer à *Caprines*, tant sur le rivage méridional de la mer subalpine que dans le sud-ouest du bassin de Paris, l'influence de la proximité de faunes chaudes s'est traduite par la présence de l'une ou de la totalité des formes suivantes : *Ex. columba*, *Orbitolines* et *Trigonies* du Mans, au milieu des faunes plus septentrionales. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les anomalies de la pesanteur dans certaines régions instables.* Note de M. **F. de Montessus de Ballore**, présentée par M. de Lapparent.

« Quand des séismes se produisent au pied des avant-monts qui bordent de grandes plaines alluviales, comme celles du Rhin, du Pô, du Gange, etc., et qu'on cherche à les expliquer, d'une manière plus ou moins plausible, par un reste de vitalité des efforts tectoniques qui ont fait naître certaines dislocations voisines, on est généralement peu embarrassé pour déterminer ces dernières. On serait plutôt gêné pour faire un choix judicieux. Il n'en va plus du tout de même pour l'intérieur de ces plaines, et l'on en est réduit à attribuer l'instabilité, quand elle y existe, à des accidents géologiques inconnus, mais supposés cachés sous les épaisses couches d'alluvions. C'est là un procédé peu satisfaisant, et qui, d'ailleurs, laisse la question entière. Il est cependant certains cas où ces dislocations, cause des séismes, quoique non visibles, et en réalité non encore constatées, prennent un caractère de probabilité tel que l'explication sismico-tectonique en devient très acceptable, en attendant que des sondages aient ultérieurement vérifié l'hypothèse.

» Qu'on prenne, par exemple, l'immense plaine indo-gangétique. Toute sa bordure septentrionale, du Salt Range au Bhotan, est agitée par de graves tremblements de terre qui trouvent une explication facile dans les grandes

dislocations du flanc sud de l'Himalaya, chaîne dont le mouvement de surrection, en tout cas très récemment terminé, n'aurait peut-être pas encore dit son dernier mot, si l'on en croit des membres, et non des moins autorisés, du *Geological Survey of India*. Par contre, le bord méridional de la plaine, depuis l'extrémité nord de l'Aravali Range jusqu'au coude du Gange à Golgong, est parfaitement stable, non qu'il y manque de grands accidents géologiques, mais vraisemblablement parce que la très grande ancienneté du morcellement et de l'effondrement du vieux continent gondwanien, le long et au nord de cette ligne, a eu pour conséquence l'extinction totale des efforts tectoniques correspondants.

» Cependant les séismes ne font pas défaut à la plaine indo-gangétique. Si l'on élimine soigneusement ceux qui lui viennent de l'Himalaya, il en reste un certain nombre qui lui sont propres et ne laissent pas quelquefois de causer, sinon des désastres, du moins des dégâts notables, à Delhi, par exemple.

» Or, en 1901, M. Burrard a constaté que le fil à plomb est dévié vers le Sud ou vers le Nord suivant qu'on observe au nord ou au sud de la ligne qui joint Calcutta au centre du Radjpoutana. Ce fait très intéressant a été expliqué très judicieusement en admettant que cette ligne jalonne une zone allongée, dont le substratum profond serait formé de roches denses représentant les racines, aujourd'hui noyées sous le manteau alluvial, de quelque ancienne chaîne complètement abrasée, et dont les dislocations auraient facilité l'attaque par les agents extérieurs. Dès lors, ce seraient ces accidents qui causeraient, par un reste d'activité tectonique posthume, les séismes de la vallée du Gange.

» Une telle hypothèse, pour plausible qu'elle soit, a besoin d'être au moins corroborée par une analogie tirée de contrées où les conditions tectoniques et sismiques se présentent de la même manière par rapport aux anomalies de la gravité. Ce sera le sud de la Russie. Considérons le triangle allongé : Kamienesk-Podolsk, Kazan, Astrakhan. Assurément, ce vaste territoire est très stable, si on le compare aux régions classiques des tremblements de terre; mais si, au contraire, on le met en parallèle avec le nord de la Russie, où les séismes sont inconnus, on aura l'impression d'une instabilité relative, car des épicentres, sporadiques il est vrai, s'y montrent en assez grand nombre, et même, en Pologne, ne manquent pas d'une certaine importance. On est tout de suite amené à mettre ces séismes en relation avec les plissements et les dislocations qui ont, dans la Russie

méridionale, affecté la bordure nord de l'extrémité orientale, maintenant disparue, de la grande chaîne hercynienne, mise en évidence par M. Marcel Bertrand.

» Or M. Collet a fait voir dès 1895 que cette bordure à substratum disloqué coïncide à peu près à une ligne polygonale, jalonnant, d'après les observations du général Stebnitzki, les points de déficit maximum de pesanteur par rapport aux régions voisines du sud et du nord, et qu'un relief insignifiant ne justifie point. Cette ligne part aussi de Kamienesk-Podolsk, marche au sud-est vers le coude du Dniepr et, laissant au sud le horst d'Azov, remonte au nord-est vers Kazan, comme le rameau hercynien raboté.

» On a ainsi dans la Russie méridionale une triple coïncidence approchée entre une bande d'instabilité relative, une zone disloquée et une ligne de maximums d'anomalies de la pesanteur. Le troisième phénomène suffirait à déceler le second, si, comme dans l'Inde, il était caché, et le second rend bien compte du premier. L'analogie se poursuit dans les deux cas par le voisinage de hautes chaînes instables, et de surrection très récente, le Caucase et l'Himalaya. On est donc presque en droit d'étendre ces considérations à la plaine Indo-Gangétique, et les séismes qui l'agitent deviennent moins mystérieux. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Action du zinc sur les microbes de l'eau.* Note de M. F. **Diénert**, présentée par M. Duclaux.

« Au cours de nos études, nous avons été amené a étudier l'action des différents métaux sur les microbes de l'eau, et, en particulier, sur le *b. d'Eberth* et le *b. coli-communis*.

» Nous n'aborderons aujourd'hui que l'action du zinc.

» *Expérience* A. — Si dans 1^{l} d'eau de source, contenue dans un ballon, on ajoute 5^{g} de zinc pur en grenaille, et si, pour accélérer l'action du métal, on agite fréquemment le ballon, l'eau se trouve stérilisée en quelques heures.

» *Expérience* B. — Cette expérience peut se faire sous une autre forme en employant des cultures pures de différents microbes (b. d'Éberth, b. coli, microbes banaux retirés de l'eau).

» Dans des tubes à essai on met 10^{cm^3} d'eau distillée et 1^{g} de zinc pur en grenaille. Dans cette eau on délaie un peu d'une culture pure prise sur gélose et voici ce qu'on constate :

» Au bout de 36 heures la partie *supérieure* de l'eau dans chaque tube est stérile; la partie *inférieure* voisine du zinc, renferme encore des bactéries vivantes.

» Au bout de 48 heures la stérilisation est complète dans tous les tubes.

» Examinons ce qui a pu se passer dans nos tubes à essai. D'abord une action chimique connue a fait entrer du zinc en dissolution dans l'eau.

$$Zn + H^2O = ZnO + H^2.$$

» L'oxyde formé est légèrement soluble.

» Cette réaction est lente, mais continue, et comme l'eau est assez vite saturée d'oxyde de zinc, il reste au fond des tubes, avec le métal non attaqué, de l'oxyde de zinc insoluble.

» Or, cette minime quantité de zinc dissous est impuissante pour amener la mort des microbes que nous introduisons dans nos tubes. Voici une expérience qui le démontre.

» *Expérience C.* — On met du zinc et 10^{cm^3} d'eau distillée dans des tubes à essai. D'après l'*expérience B*, on sait qu'après 48 heures une culture d'un microbe quelconque, introduite dans ces tubes, serait tuée. Séparons alors la partie soluble de la partie insoluble en la filtrant sur papier filtre, et mettons cette eau, contenant de l'oxyde de zinc soluble, dans des tubes à essai stériles.

» On ensemence comme dans l'*expérience B*. Cette fois aucun tube à essai n'est stérilisé, et il suffit d'introduire à nouveau du zinc ou de l'oxyde de zinc dans ces tubes à essai pour obtenir la stérilisation de nos tubes.

» Cette expérience montre bien l'action antiseptique de la partie insoluble du zinc.

» L'expérience suivante montre que les microbes sont capables d'attaquer le zinc insoluble et de le solubiliser.

» Sur une lamelle de microscope on place une goutte d'une culture de b. d'Eberth, en suspension dans l'eau, et un peu de zinc en poudre. Le tout est mis dans une chambre humide de Ranvier.

» En examinant au microscope, on constate, au bout de 48 heures, que les microbes se sont collés et rassemblés autour des grains de zinc, qui sont fortement corrodés là où l'on rencontre des bactéries. Celles-ci sont donc capables d'attaquer le zinc et de le solubiliser.

» Cette dernière expérience explique alors l'influence de la partie insoluble du zinc sur la stérilisation de nos tubes à essai dans l'*expérience B*.

» Sous l'influence du zinc dissous, les microbes se déposent au fond du tube. La stérilisation de la surface de l'eau après 36 heures dans l'*expérience B* ne peut s'expliquer que par une précipitation des microbes.

» Une fois au fond des tubes, les bactéries trouvent du zinc et de l'oxyde de zinc insolubles. Elles vont attaquer, dissoudre le métal : les sels de zinc qui se forment pénètrent probablement à l'intérieur du protoplasma des microbes et amènent leur mort. C'est du moins ce qui résulte des expériences précédentes et explique l'action nocive du zinc. »

ANATOMIE PATHOLOGIQUE. — *Lésions des centres nerveux des nouveau-nés issus de mères malades (mécanisme et conséquences).* Note de MM. **A. Charrin** et **A. Léri**, présentée par M. Bouchard.

« Il nous a paru intéressant de faire connaître différentes données auxquelles nous ont conduits les examens d'une série de centres nerveux de nouveau-nés, issus de mères malades, mort-nés ou n'ayant survécu que quelques heures ou quelques jours.

» Dans la majorité des cas, sept fois sur neuf, ces protubérances, ces bulbes et surtout ces moelles épinières ont offert des anomalies, dont les hémorragies et les processus congestifs constituent les modalités de beaucoup les plus fréquentes; leur prédominance est telle qu'à cet égard la nature des affections enregistrées (¹) chez les ascendants ne semble pas avoir d'influence. On observe, en effet, ces extravasations sanguines chez des rejetons de femmes atteintes de tuberculose, d'anémie, aussi bien que de pneumonie, de bronchites, d'épilepsie, etc.; on les rencontre soit dans le canal épendymaire, soit dans les espaces inter-méningés, soit dans l'épaisseur du tissu médullaire, spécialement à la base des cornes antérieures. A ces extravasations s'ajoutent parfois d'autres altérations; dans un cas, nous avons, par exemple, noté un épaississement manifeste joint à une infiltration leucocytaire des méninges et, dans un autre, des détériorations des cellules motrices de la substance grise (chromatolyse, excentration des noyaux, etc.).

» L'aspect de ces lésions, hématiques, méningées ou cellulaires, tend à prouver qu'elles ont débuté au cours de la vie intra-utérine; d'ailleurs, un de ces enfants a succombé en naissant et plusieurs n'ont vécu que durant quelques instants (3 heures, un jour, etc.); le plus âgé n'a pas dépassé 4 semaines.

» L'évolution de ces altérations paraît, du reste, parallèle à celle des modifications hépatiques, rénales, etc., que l'un de nous, envisageant essentiellement les conditions du mécanisme, a étudiées chez ces nouveau-nés provenant, dans plus d'un cas avant terme, de parents tarés (²). Il

(¹) Nous avons éliminé les faits de syphilis déjà relativement connus.

(²) Vior *Soc. Biol.*, 15 juillet 1899; *Acad., sci.*, 8 janvier 1900 et *Trav. du Labor. de Méd. exp. H. Études*, 1900.

est également permis de remarquer que la nature des anomalies décelées tant dans ces moelles que dans ces viscères est en somme identique : dans tous ces tissus prédominent largement des hémorragies isolées ou associées à quelques processus inflammatoires, plus encore dégénératifs. Par suite, il est logique d'admettre que ces lésions sont nées, les unes et les autres, sous l'influence des mêmes facteurs, autrement dit, comme nous l'avons montré à propos des détériorations viscérales, grâce à l'intervention des poisons microbiens si aisément hémorragipares ou des principes toxiques provenant des cellules maternelles et fœtales déviées par le mal de leur type nutritif normal ([1]).

» Assurément, de temps à autre, on isole une bactérie ; mais, chez ces rejetons débiles, dans les tissus profonds les germes sont inconstants, disparates et, en général, nullement spécifiques; leur présence est ordinairement attribuable à des infections secondaires favorisées par les défectuosités des défenses placées au niveau des portes d'entrée (insuffisance de la fonction sudoripare, du mucus, des diastases protectrices des voies digestives, etc.) ou encore par des prédispositions générales relevant, dans ces organismes, de l'hypothermie, du surmenage cellulaire, de la diminution de l'alcalinité des plasmas, de l'intoxication, etc., conditions éminemment propices au développement des microbes et dont nous avons, dans l'espèce, établi la réalité ([2]).

» Evidemment, nous ne récusons point la part des agents mécaniques, des accouchements laborieux; il est clair que ces sortes de traumatismes sont capables de provoquer des ruptures vasculaires et des épanchements relativement faciles au sein d'un tissu aussi mou que celui du névraxe fœtal. Néanmoins, cette explication ne saurait suffire par la simple raison que les enfants porteurs des centres examinés se sont présentés par le sommet, le plus habituellement en OIGA et ont pu être extraits sans difficulté; un seul est venu par le siège. Or, chez lui, les foyers hémorragiques étaient précisément peu considérables, beaucoup moins que des épanchements sanguins assez étendus pour être decelés à l'œil nu et découverts dans la

---

([1]) Après avoir discuté les diverses origines ou pathogénies possibles (ovulaires, infectieuses, etc.), nous avons été amenés à dégager le rôle d'éléments d'ordre toxique (Voir *Sem. méd.*, déc. 1902 : *Le rôle des substances solubles dans la transmission des tares pathologiques des ascendants*).

([2]) Il est juste de reconnaître qu'une fois installées ces infections, comme d'autres influences secondes, ajoutent leur action.

moelle de rejetons prématurés, c'est-à-dire de rejetons dont les dimensions relativement minimes comportent une sortie des plus faciles.

» Au point de vue symptomatique, les lésions enregistrées ont paru silencieuses; l'attitude quelque peu spasmodique, commune aux divers nourrissons, chez ceux que nous avons observés n'a pas semblé modifiée; la mort, nullement attribuable à ces désordres, dépend des troubles du métabolisme ou des tares rénales, cardiaques et surtout hépatiques (¹). Toutefois, dans la gamme de ces troubles ou de ces tares, il est aisé d'imaginer des atténuations compatibles avec des survies plus ou moins longues. Dès lors, quand, à un âge donné, on voit se développer des affections cérébro-médullaires congénitales ou plus tardives dont la cause échappe, il est légitime de songer aux atteintes pathologiques que nous venons de mettre en lumière (²).

» On comprend, en effet, que ces épanchements puissent détériorer les éléments déjà formés des cordons de la moelle ou s'opposer à la parfaite évolution de ceux qui, à l'exemple du faisceau pyramidal, ne s'achèvent qu'après la naissance; on conçoit aussi que, la résorption terminée, ces foyers sanguins fassent place à des cavités, le plus souvent centrales, épendymaires. Ainsi, des affections telles que la maladie de Little, la paraplégie spasmodique infantile, la syringomyélie, etc. peuvent être influencées dans leur genèse par les altérations mises en évidence.

» Ces faits prouvent également que la répartition de certains processus médullaires, scléreux ou autres, est susceptible d'être en partie sous la dépendance des méninges, surtout des vaisseaux, plutôt que des cordons systématiques; ils montrent encore pourquoi, en matière de pathologie nerveuse tout comme dans le domaine de celle des viscères, il faut compter avec les troubles de la vie intra-utérine. »

PHYSIOLOGIE. — *Appareils régulateurs de la circulation du sang chez l'animal nouveau-né.* Note de M. **Édouard Meyer**, présentée par M. Bouchard.

« Les animaux nouveau-nés (chiens), dans les premiers jours qui suivent la naissance, et aussi longtemps que les paupières sont fermées, présentent,

(¹) Voir *Semaine médicale*, déc. 1902.

(²) On peut en dire autant, ainsi que l'un de nous l'a prouvé, des cirrhoses, de certaines néphrites chroniques de la première enfance, etc.

à l'exploration graphique, des courbes de pression artérielle dont les caractères, sommairement indiqués déjà ([1]), diffèrent de ceux observés chez les adultes, et dont l'interprétation peut servir à l'étude de la physiogénie des centres nerveux régulateurs de la circulation du sang.

» 1° La pression dans la carotide a une valeur de 7^{cm} à 8^{cm} Hg, alors que chez l'adulte elle est de 16^{cm} à 18^{cm}.

» 2° *Courbes cardio-respiratoires.* — Chez l'adulte, la pression s'élève à l'inspiration, par accélération, d'origine nerveuse, des battements du cœur; chez le nouveau-né, ce phénomène ne se produit pas.

» A l'inspiration, on note souvent une chute variable de la pression, sans modification du système cardiaque aux deux temps de la respiration. Cette chute est d'origine mécanique, car elle augmente ou diminue avec les variations mécaniques de la respiration, et subsiste malgré l'intégrité ou la section des deux nerfs pneumogastriques. Les centres nerveux cardio-modérateur et respiratoire ne sont pas encore fonctionnellement associés, comme ils le seront dans la suite.

» 3° *Courbes de Traube-Hering.* — Ces courbes vaso-motrices, provoquées par l'influence du centre respiratoire (L. Frédéricq), qui se produisent, chez l'adulte, après suppression des influences mécaniques sur les organes intra-thoraciques et après double vagotomie, font défaut chez le nouveau-né : dans les conditions précitées, le graphique reste chez lui uniforme. Il n'y a pas encore d'association fonctionnelle au centre respiratoire et au centre vaso-moteur, ou, ce qui revient au même, ce dernier est inactif.

» 4° *Courbes de Sigmund Mayer, ou vaso-motrices proprement dites* (L. Frédéricq). — On n'observe pas d'oscillations vaso-motrices spontanées. L'asphyxie, excitant des centres vaso-moteurs chez l'adulte, ne provoque pas chez le nouveau-né de variations de pression. Il en est de même de l'excitation nerveuse sensitive (bout central du nerf sciatique, etc).

» Les cellules nerveuses, régulatrices de la tension artérielle, sous l'influence des variations du milieu intérieur, ou de l'action réflexe, ne manifestent donc pas d'activité fonctionnelle chez le nouveau-né.

» Il importe de noter que l'injection directe dans les vaisseaux de pipéridine, d'extrait de capsule surrénale a provoqué quelquefois des augmentations de pression, variables avec l'âge des animaux. Peut-être ce fait pourrait-il être utilisé pour dissocier, en utilisant des nouveau-nés, le mode d'action, phériphérique ou central, de certaines substances.

» 5° *Vaso-dilatation bucco-faciale.* (Dastre et Morat) L'excitation du bout périphérique du vago-sympathique au cou, ne produit pas, comme chez l'adulte, la rubéfaction de la muqueuse bucco-faciale. Ce fait, déjà signalé sous réserves ([2]), a pu être confirmé par ces recherches nouvelles. Les phénomènes d'interférence nerveuse

---

(1) Congrès des Soc. Savantes, Nancy, 1901.

(2) *Arch. Phys.*, 1903.

ou d'inhibition vasculaire, auxquels est attribuée la vaso-dilatation, font défaut chez le nouveau-né, dans une région particulièrement favorable à leur étude.

» 6° *Dilatation de l'iris.* — Ce dernier fait est en rapport avec l'action du sympathique sur la dilatation irienne. On sait l'analogie que l'on établit entre les deux mécanismes de dilatation, pupillaire et vasculaire. En décollant les paupières du chien nouveau-né et en excitant le sympathique, on ne voit ni projection du globe oculaire, ni dilatation de la pupille : la similitude dans la physiogénie des deux mécanismes de dilatation est frappante chez le nouveau-né.

» Malgré l'absence de dilatation de la pupille par excitation du sympathique, la lumière peut faire contracter légèrement, l'atropine, appliquée directement, faire dilater l'iris chez le chien nouveau-né. (Ces derniers faits récemment constatés déjà, chez le chat, par M. Tribondeau) (¹).

» La régularisation de la circulation, par les divers mécanismes étudiés, ne se fait donc pas encore chez le chien nouveau-né, quelle qu'en soit la raison : ou développement incomplet de la dynamique cellulaire des appareils intéressés dans cette régularisation, ou durée insuffisante, depuis la naissance, des stimulations destinées à provoquer l'activité fonctionnelle dans la cellule.

» L'action de régulation vaso-motrice, en particulier, précise la cause de l'insuffisance de la régularisation thermique, chez le nouveau-né, qui, quelle que soit la valeur de sa thermogénèse, conserve mal la chaleur qu'il a produite, et se refroidit facilement. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur la diminution de l'intensité du rayonnement solaire.* Note de M. **Henri Dufour**, présentée par M. Mascart.

« Il paraît résulter des observations faites sur l'intensité du rayonnement solaire pendant les premiers mois de l'année 1903 qu'il y a un affaiblissement de cette radiation. Les valeurs calorimétriques, mesurées au moyen de l'actinomètre de M. Crova, sont notablement inférieures, en cette fin d'hiver et commencement du printemps, à celles qu'on observe ordinairement dans cette saison.

» Les mesures faites régulièrement toutes les fois que le temps le permet entre 11^h et 1^h (temps vrai) depuis l'année 1896 jusqu'ici ont donné les résultats consignés dans le

(¹) *Réunion biologique de Bordeaux* (*Soc. Biol.*, 11 juillet 1902).

Tableau suivant, dans lequel nous n'indiquons que les moyennes des mois d'*octobre* à *mars* :

Insolation. (*Calories-gramme-degrés-minutes.*)

Mois.	1896.	1897.	1898.	1899.	1900.	1901.	1902.	1903.
Octobre........	0,89	0,82	0,83	0,89	0,88	»	0,84	»
Novembre......	0,88	0,78	0,76	0,83	0,82	»	0,85	»
Décembre......	0,80	0,79	0,82	»	0,72	0,75	0,64	»
Janvier........	»	0,82	0,74	0,79	0,79	0,84	0,76	0,68
Février........	»	0,88	0,87	0,87	0,82	0,84	0,86	0,71
Mars..........	»	0,92	0,87	0,89	0,90	0,94	0,86	0,70

» Ces chiffres expriment l'insolation en calories-gramme-degrés-minutes, par centimètre carré; il sont les moyennes d'un nombre variable d'observations mensuelles faites dans deux localités différentes distantes de 20^{km} environ, l'une est *Clarens,* au bord du lac Léman à 380^m d'altitude, l'observateur est M. C. Bührer, pharmacien; l'autre est Lausanne à 520^m, où j'observe moi-même. Les instruments employés sont deux actinomètres de M. Crova; ils sont identiques; l'un étalonné par M. Crova luimême a permis d'étalonner le second par comparaison; ces instruments ont toujours été observés de la même manière et par les mêmes personnes pendant ces sept années; les résultats des observations sont donc comparables.

» Il résulte du Tableau ci-dessus qu'il s'est produit une diminution très sensible et anormale de l'insolation dès le mois de décembre 1902; les chiffres de ce mois étant en très petit nombre ne permettaient pas de conclure à un fait nouveau s'ils n'étaient confirmés par ceux de janvier, février et de la première moitié de mars qui sont tous très inférieurs à ceux de la moyenne des six années précédentes comme le montre le Tableau suivant :

	Moyenne 1897-1902.	1903.	Différence.
Janvier..........	0,79	0,68	0,11
Février..........	0,86	0,71	0,15
Mars............	0,89	0,70	0,19

» On voit que l'accroissement normal de l'intensité de l'insolation, qui se produit de janvier à mars ou avril, s'est à peine dessiné cette année. Les écarts entre les valeurs moyennes et celles de 1903 vont en s'accentuant de janvier à mars; il est vrai que ce dernier mois est incomplet. On doit cependant en conclure, nous semble-t-il, qu'il existe cette année dans l'atmosphère une cause particulière d'absorption de la radiation solaire qui n'existait pas pendant les six années précédentes. Faut-il chercher cette cause dans les poussières flottant dans l'air et projetées dans l'atmosphère

par les éruptions violentes et répétées de la Montagne Pelée, à la Martinique? On sait que plusieurs météorologistes ont cherché dans ces manifestations volcaniques la cause des colorations crépusculaires particulièrement intenses, mais intermittentes, qui se sont succédé dans les diverses parties de l'Europe depuis le mois d'octobre; ces colorations rappellent, en effet, par beaucoup de leurs caractères, celles de l'hiver 1883-1884 qui ont succédé à l'éruption du Krakatoa dans le détroit de la Sonde. Avant de conclure, il faudrait savoir si cette diminution de l'intensité du rayonnement solaire ou cette opacité de l'atmosphère a été observée en plusieurs lieux; il y a là pour les météorologistes des observations exceptionnelles à faire sur l'importance desquelles cette Note a surtout pour but d'attirer l'attention.

» Nous devons ajouter que la polarisation atmosphérique, mesurée avec le photopolarimètre de M. Cornu, dans le plan du Soleil et à 90° de cet astre, a une valeur également inférieure à celle qu'on observe ordinairement à cette saison; les deux phénomènes, intensité thermique du rayonnement solaire et intensité de la polarisation de la lumière du ciel à 90° du Soleil, marchent d'une manière parallèle, et leurs variations permettent également de juger de la transparence plus ou moins grande de l'atmosphère. »

M. **Ch. Dion** demande l'ouverture d'un pli cacheté qui a été déposé par lui le 23 mai 1887 et inscrit sous le n° 4175.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée : « Réception des messages par la télégraphie lumineuse ».

Cette Note est renvoyée à la Section de Physique.

A 4 heures et demie l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 2 mars 1903.

De l'expérience en Géométrie, par C. de Freycinet, de l'Institut. Paris, Gauthier-Villars, 1903; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Notice sur les titres et travaux scientifiques de M. G. André. Paris, G. Steinheil, 1903; 1 fasc. in-4°.

Recherches sur les procédés chirurgicaux de l'École bordelaise, des origines à la Révolution, par le Dr Maurice Le Maitre. Bordeaux, imp. G. Gounouilhou, 1903; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Brouardel.)

Hétéroplastie, discours prononcé par le Dr Nicola Alberto Barbieri, au XIIIe Congrès international de Médecine. Paris, Masson et Cie, s. d.; 1 fasc. in-8°.

Les monuments de pierre brute de la région du Montoncel (Allier) et les pierres Jomathres (Creuse), par Louis Levistre. Moulins, imp. Étienne Auclaire; 1 vol. in-8°.

Assemblée générale de la Banque de France du 29 *janvier* 1903, *sous la présidence de M. E. Pallain, Gouverneur. Compte rendu au nom du Conseil général de la Banque et Rapport de MM. les Censeurs.* Paris, imp. Paul Dupont, 1903; 1 fasc. in-4°.

Bulletin de l'Institut Pasteur, revues et analyses des travaux de Bactériologie, Médecine, Biologie générale, Physiologie, Chimie biologique, dans leurs rapports avec la Microbiologie; publication bi-mensuelle; Comité de Rédaction : Gab. Bertrand, A. Besredka, A. Borel, C. Delezenne, A. Marie, F. Mesnil; 1re année, t. I, n° 1, 28 février 1903. Paris, Masson et Cie; 1 fasc. in-8°.

Revue scientifique du Bourbonnais et du Centre de la France, publiée sous la direction de M. Ernest Olivier; 15e année, 1902. Moulins, imp. Étienne Auclaire, 1902; 1 vol. in-8°.

La Quinzaine du praticien, recueil bi-mensuel des actualités médicales et thérapeutiques; 1re année, n° 1, 10 février 1903. Paris; 1 fasc. in-8°.

Verslag van den staat der sterrewacht te Leiden, en van de aldaar volbrachte waarnemingen van 18 *september* 1900 *to* 15 *september* 1902, uitgebracht door H.-G. Van de Sande Bakhuyzen. Leide, E.-J. Brill, 1902; 1 fasc. in-8°.

Stad Antwerpen. *Paedologisch Jaarboek,* onder redactie van Prof. Dr M.-C. Schuyten; Jaargang III-IV, 1902-1903. Antwerpen; Leipzig; Paris; 1 vol. in-8°.

Annual report of the Smithsonian Institution, 1900. *U. S. National Museum.* Washington, 1902; 1 vol. in-8°.

Bestimmung der Schwerkraft auf dem atlantischen Ozean sowie in Rio de Janeiro, Lissabon und Madrid, mit 9 Tafeln, von O. Hecker. (*Veröffentlichung des königl. preus. geodätischen Institutes,* neue Folge, n° 11.) Berlin, 1903; 1 fasc. in-4°.

Statistiek van het koninkrijk der Nederlanden. Staten van de in-, uit- en doorgevoerde voornaamste handelsartikelen gedurende de maand januari 1903; uit gegeven door het Departement van Financien. La Haye, 1903; 1 fasc. in-4°.